

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>C. 07</u>	<u>C 07</u>
SUBCLASE <u>C</u>	<u>D</u>

P.- 47.122

AO Pds 24.509  
Sumitomo

N

388629

### Memoria descriptiva

27 MAR

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,  
Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS CRISANTEMATOS  
SUSTITUIDOS"

(Clase Internacional C07c A01n)

18.3.71



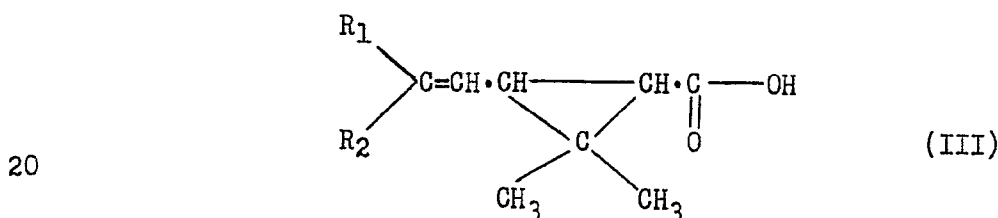


fenoxi, feniltio o un polimetileno que contiene o no contiene oxígeno en la cadena carbonada que tiene 3-4 átomos de carbono), o un imido de ftalimida, tioftalimida, di- o tetrahidroftalimida o una maleimida sustituida (siendo el sustituyente un alcoholo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó fenilo); un procedimiento para preparar los mismos, y composiciones insecticidas que contienen los mismos como ingredientes activos.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza por hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (II),



donde R es como se define arriba, y A es un grupo hidroxilo o tosiloxi o un átomo de halógeno, con un ácido ciclopropanocarboxílico, o un derivado reactivo del mismo, representado por la fórmula (III),



donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son como se define arriba.

Se han conocido hasta ahora diversos insecticidas del tipo de los ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico, y varios de tales ésteres están presentes también en los componentes del pelitre. Entre muchos insecticidas utilizados en la actualidad, estos componentes del pelitre han sido utilizados ampliamente para la represión de insectos dañinos desde el punto de vista sanitario e insectos dañinos desde los puntos de vista agrí-

388629



cola y de la horticultura, debido a que poseen propiedades insecticidas excelentes, ya que no sólo presentan una alta actividad insecticida, sino que además presentan una baja toxicidad frente a los mamíferos. Por otra parte, sin embargo, son costosos y no son particularmente excelentes en efecto persistente. De acuerdo con ello, se han llevado a cabo muchos intentos por un gran número de investigadores para sintetizar diversos compuestos homólogos. No obstante, la mayoría de los intentos se han dirigido a la síntesis de componentes de alcohol de los ésteres, y son muy pocos los intentos que han resultado satisfactorios para sintetizar componentes ácidos que sean comparables en efectividad a productos naturales tales como los ácidos crisantémico y pirétrico.

Las propiedades características de la mayoría de los insecticidas del tipo de los ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico residen en que poseen rápidos efectos de abatimiento además de potentes efectos mortíferos. Entre éstos, los ésteres del ácido pirétrico poseen un efecto de abatimiento relativamente alto. Sin embargo, no se han utilizado prácticamente en escala comercial debido a la difícil síntesis de los mismos, por lo que se han utilizado extractos de pelitre.

Un objeto de la presente invención es proporcionar el compuesto representado por la fórmula antes indicada (I), que exhibe excelentes efectos mortíferos y de abatimiento.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar dicho compuesto.

18.3.71



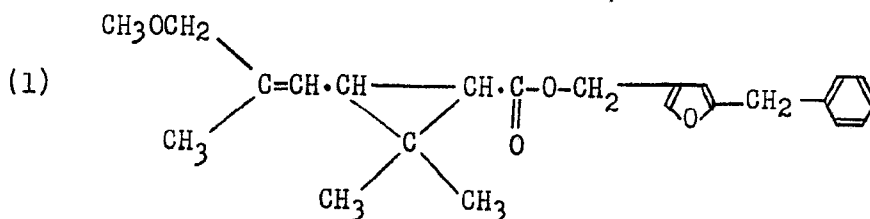
Un objeto ulterior de la invención es proporcionar composiciones insecticidas que contienen dichos ésteres como ingredientes activos que son mucho más excelentes en efecto insecticida que las que contienen ésteres convencionales del ácido ciclopropanocarboxílico.

Los inventores de la presente invención han sintetizado diversos ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico, e investigado las actividades biológicas de los mismos, encontrando que los presentes nuevos ésteres representados por la fórmula (I) antes indicada no sólo exhiben efectos mortíferos notables sobre los insectos, sino que son además más eficientes en efecto de abatimiento que los otros crisantematos.

Son ejemplos típicos de aquéllos los que se indican a continuación, pero es innecesario decir que los presentes compuestos no se limitan a éstos. Entre los ésteres representados por la fórmula (I), se encuentran estereoisómeros derivados de las estructuras estéricas de los átomos de carbono, y estos ésteres están también, por supuesto, comprendidos en la presente invención.

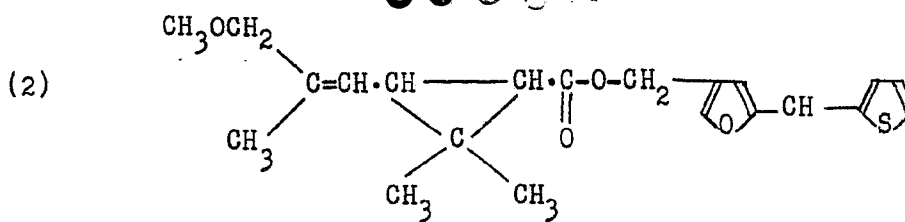
Compuesto Núm.

Fórmula estructural

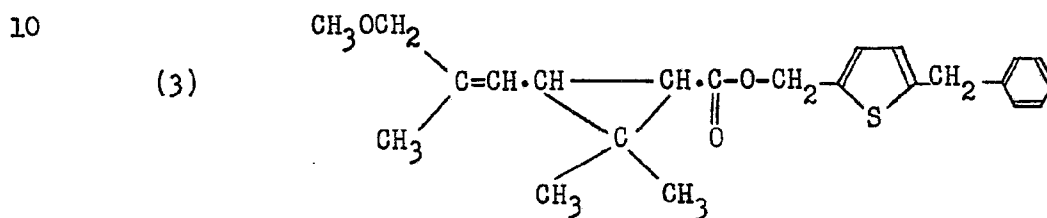


5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

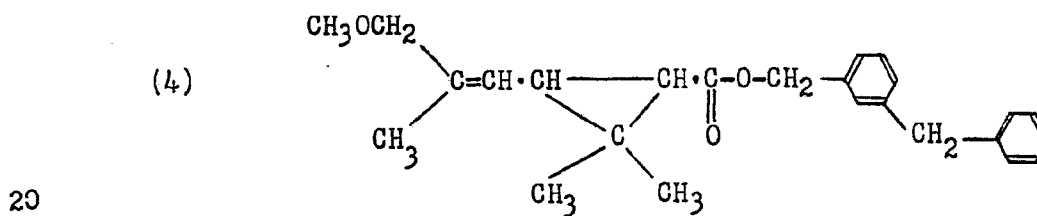
388629



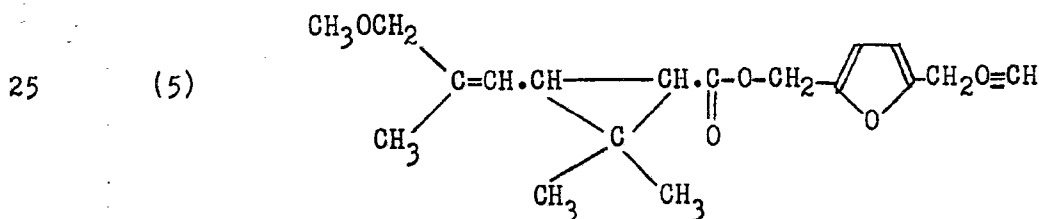
5-(2'-Tenil)-3-furilmetil-2'',2''-dimetil-3'''-(2'''-metoximetil-1'''-propenil)-ciclopropanocarboxilato



5-Bencil-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2''-metoximetil-1''-propenil)-ciclopropanocarboxilato

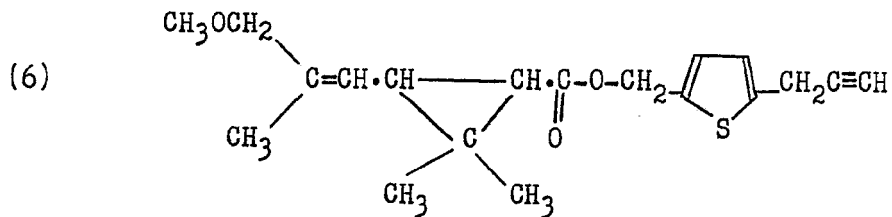


3-Bencilbencil-2',2'-dimetil-3'-(2''-metoximetil-1''-propenil)-ciclopropanocarboxilato

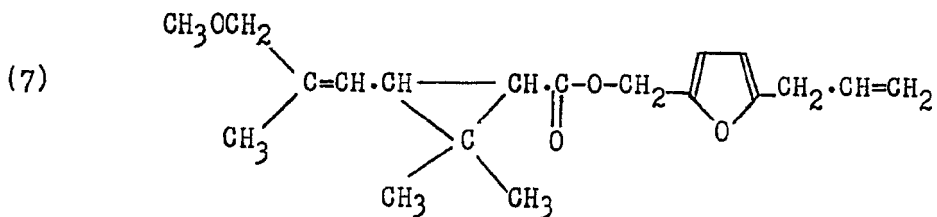


5-Propargilfurfuril-2',2'-dimetil-3'-(2''-metoximetil-1''-propenil)-ciclopropanocarboxilato

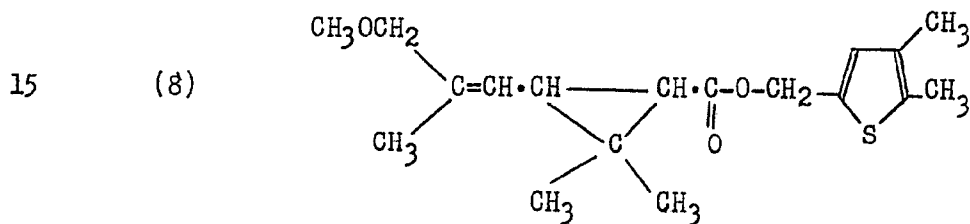
388629



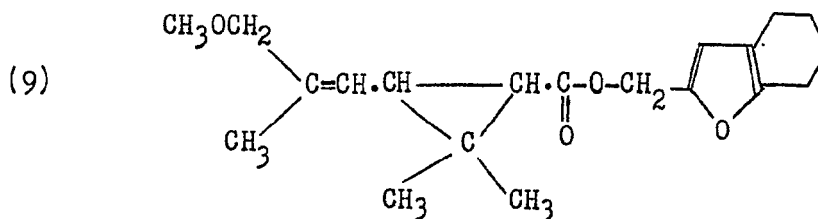
5 5-Propargil-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-meto-  
ximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10 5-Alilfurfuril-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoxime-  
til-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



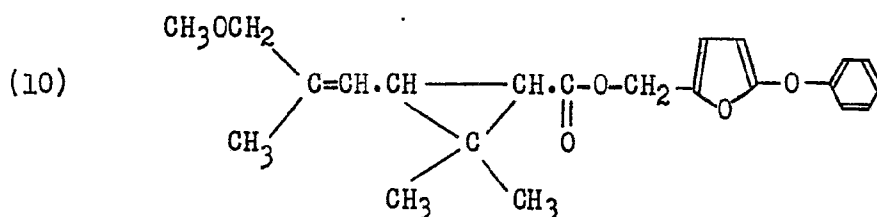
15 4,5-Dimetil-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-meto-  
ximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



20 4,5-Tetrametilenfurfuril-2',2'-dimetil-  
3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

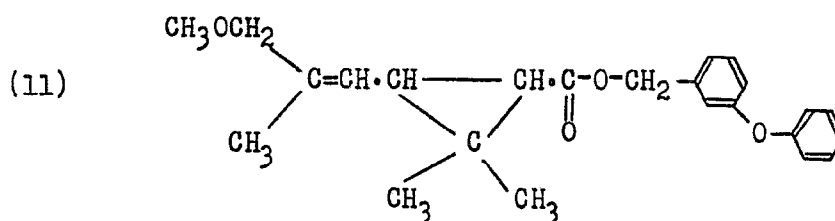
25

388629



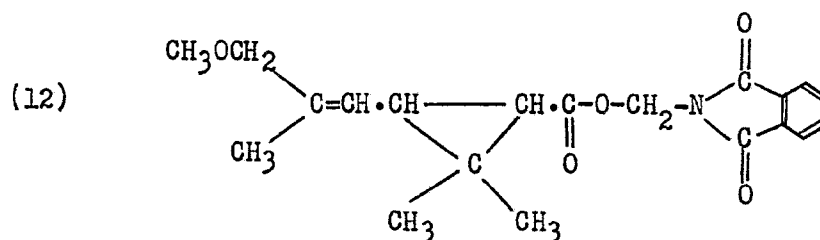
5

5-Fenoxifurfuril-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoxi-  
metil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10

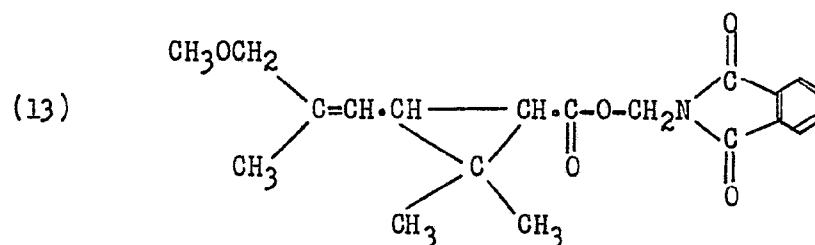
3-Fenoxibencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoxime-  
til-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



15

3,4,5,6-Tetrahidroftalimidometil-2',2'-dimetil-  
3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropano-  
carboxilato

20



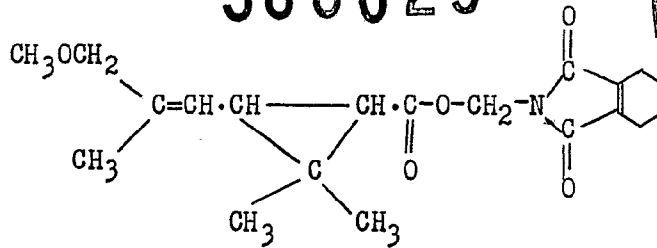
25

Ftalimidometil-2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-  
-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

388629



(14)

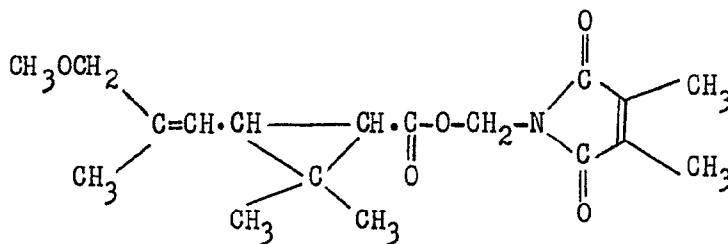


5

3,6-Dihidroftalimidometil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

10

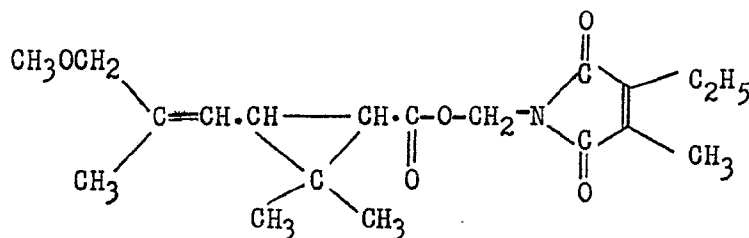
(15)



15

Dimetilmaleimidometil-2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

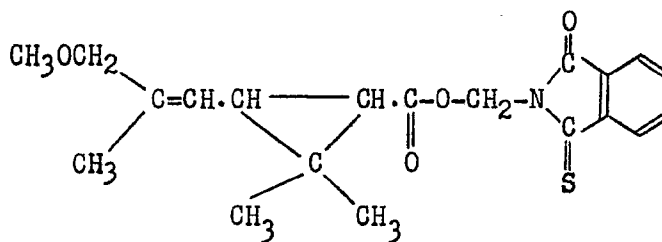
(16)



20

Metiletilmaleimidometil-2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

(17)



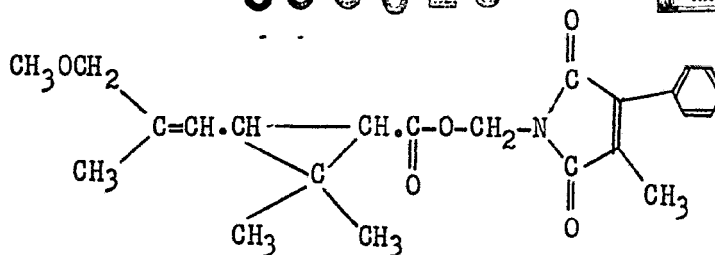
25

Monotioftalimidometil-2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

388629



(18)

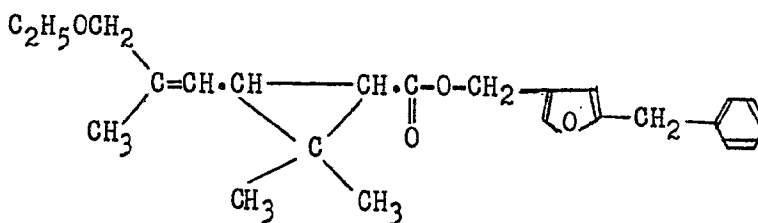


5

Fenilmetilmaleimidometil-2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

10

(19)

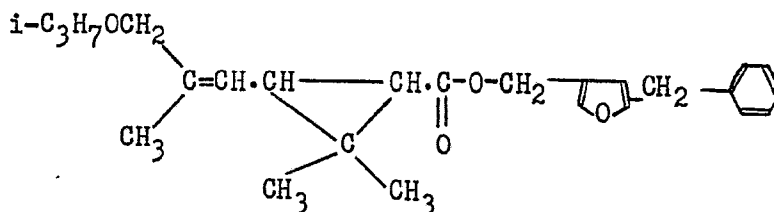


15

5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-etoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

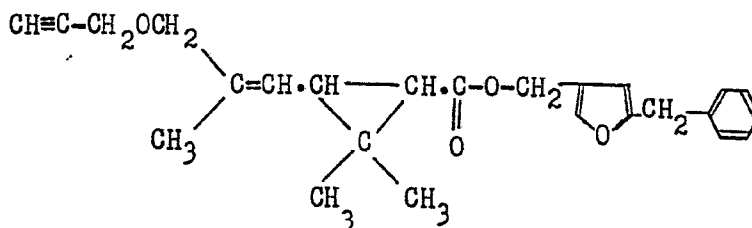
20

(20)



25

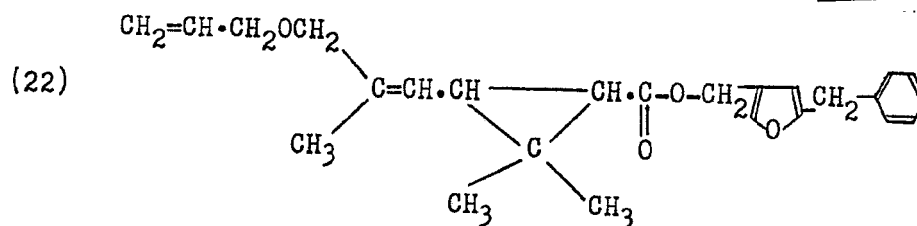
(21)



30

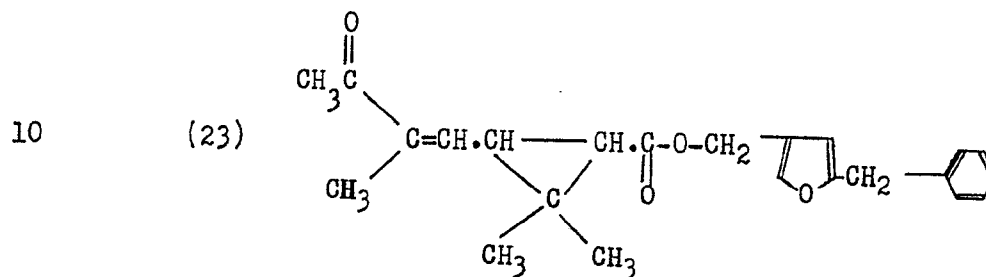
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargiloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

18.3.71



5

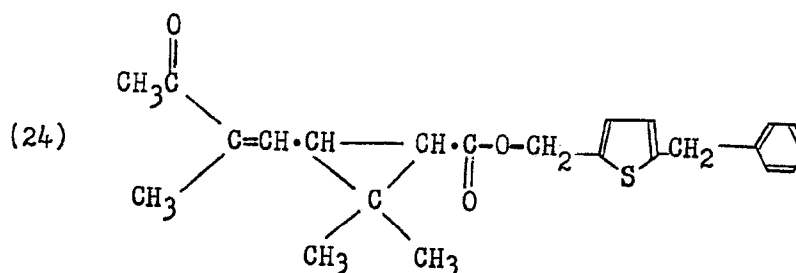
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-aliloxi  
metil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10

5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-  
-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

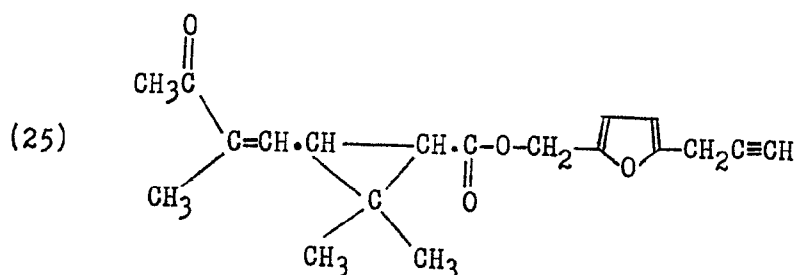
15



20

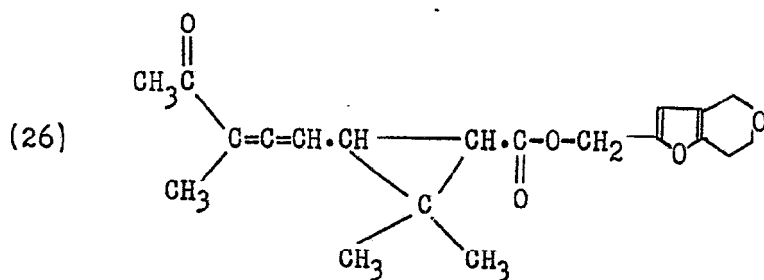
5-Bencil-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-  
-propenil)-ciclopropanocarboxilato

25



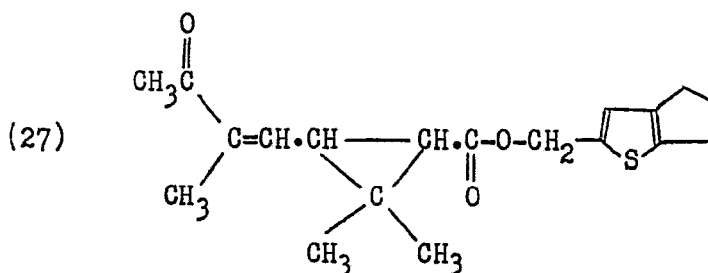
5-Propargilfurfuril-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-  
-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

388629



5

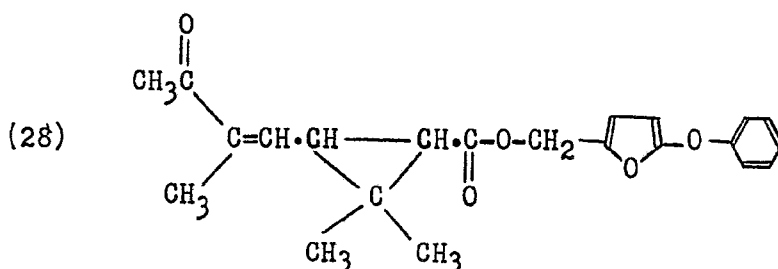
5-Oxa-4,5,6,7-tetrahydrobenzofururil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10

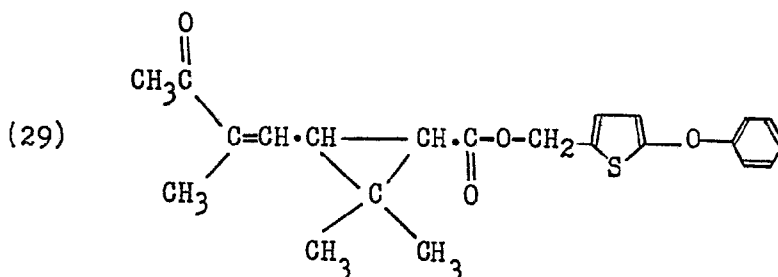
4,5-Trimetilentenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

15



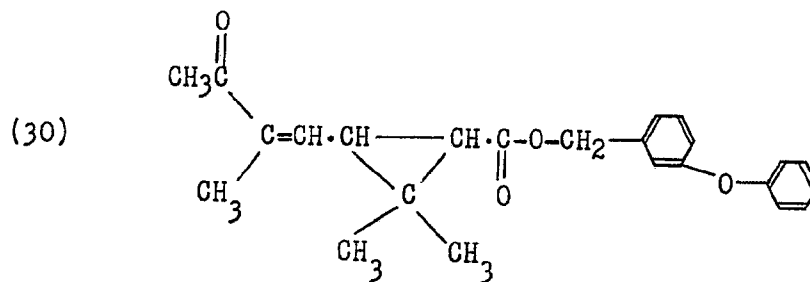
20

5-Fenoxifurfuril-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

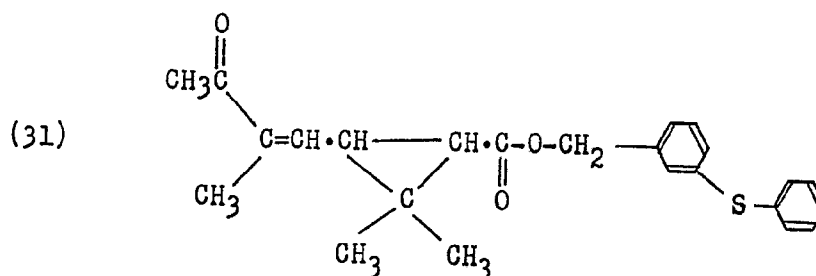


25

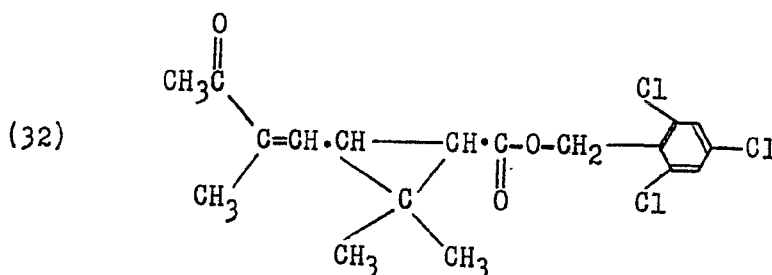
5-Fenoksi-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



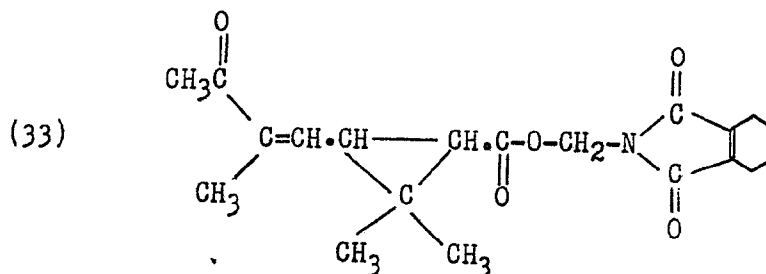
3-Fenoxibencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



3-Feniltiobencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

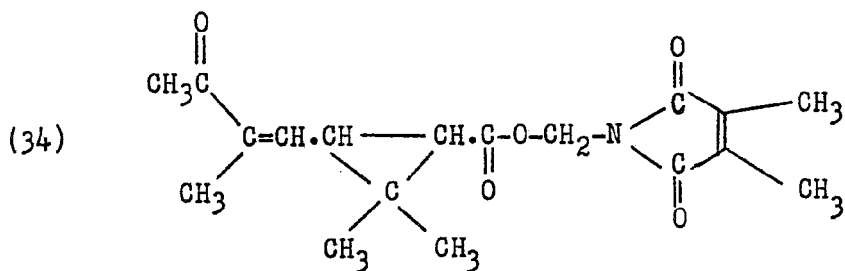


2,4,6-Triclorobencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



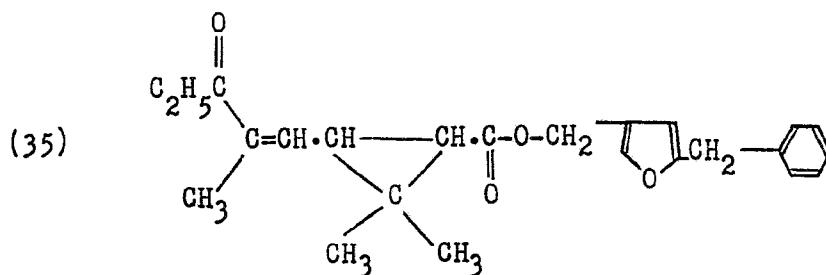
3,4,5,6-Tetrahidroftalimidometil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

388629



5

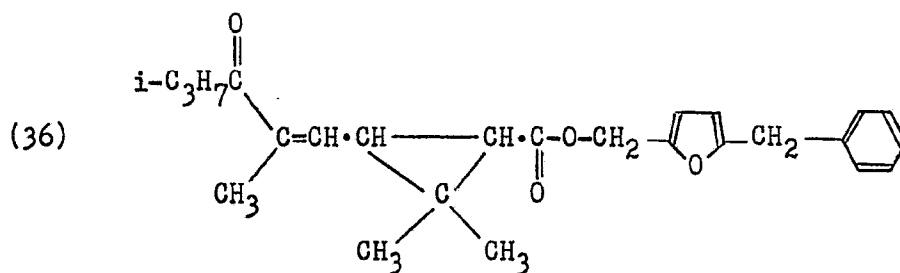
Dimetilmaleimidometil-2',2'-dimetil-3'-(2"-ace-  
til-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10

5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-  
etilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarbo-  
xilato

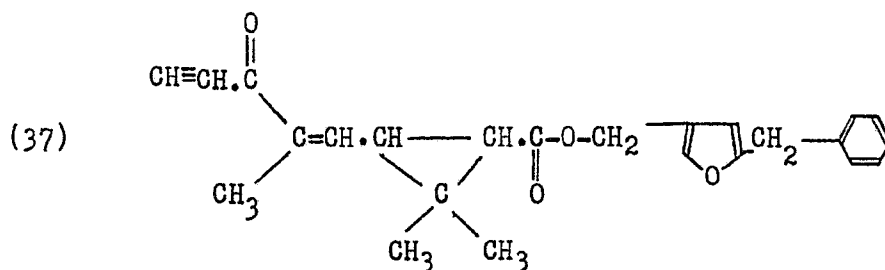
15



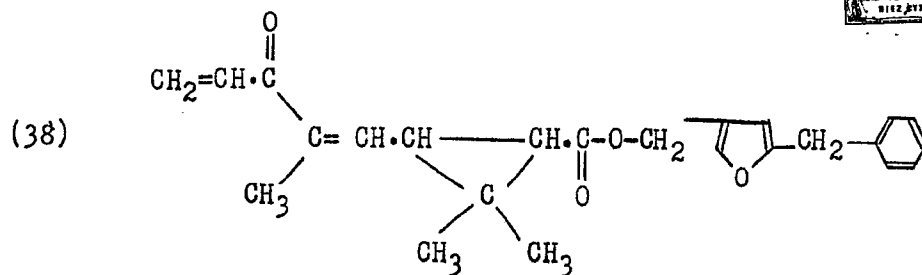
20

5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-  
isopropilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropano-  
carboxilato

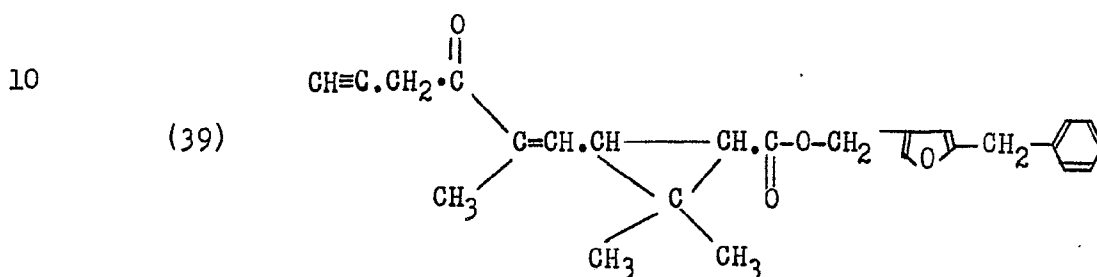
25



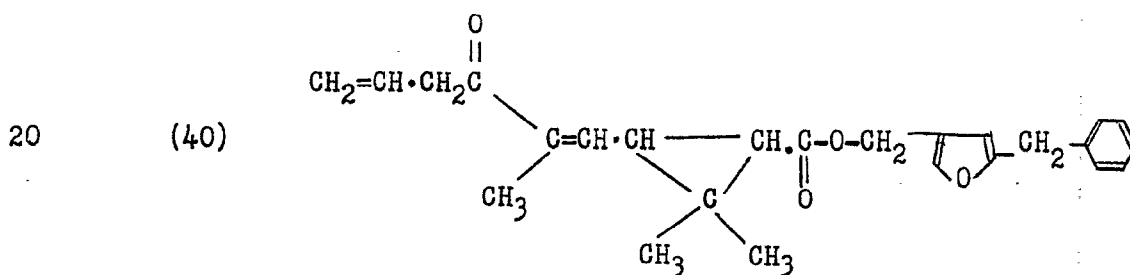
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-eti-  
nilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



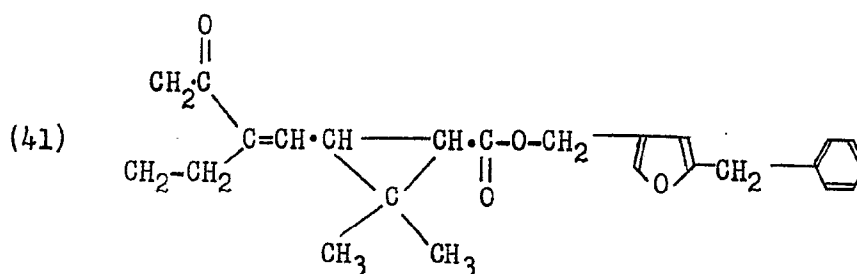
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-vinilcar  
bonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-  
propargilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocar  
boxilato

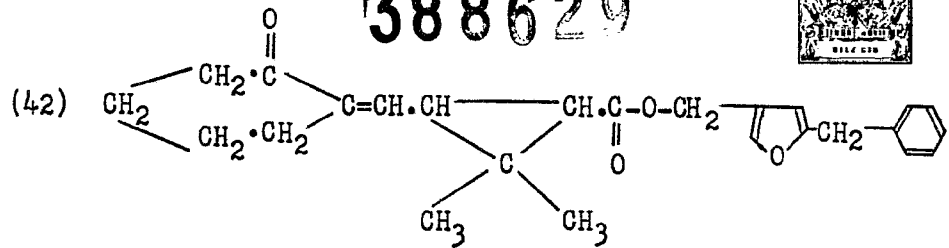


5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-alil-  
carbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



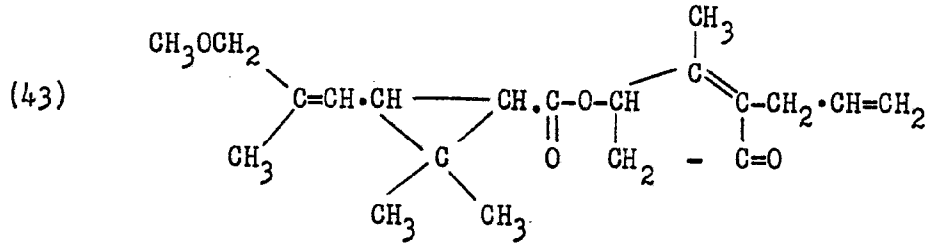
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(ciclo-  
pentanona-2"-ilidenometil)-ciclopropanocarboxilato

388629



5

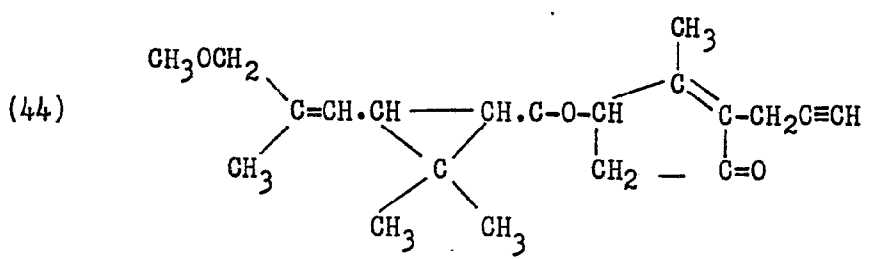
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(ciclohexanona-2"-ilidenometil)-ciclopropanocarboxilato



10

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

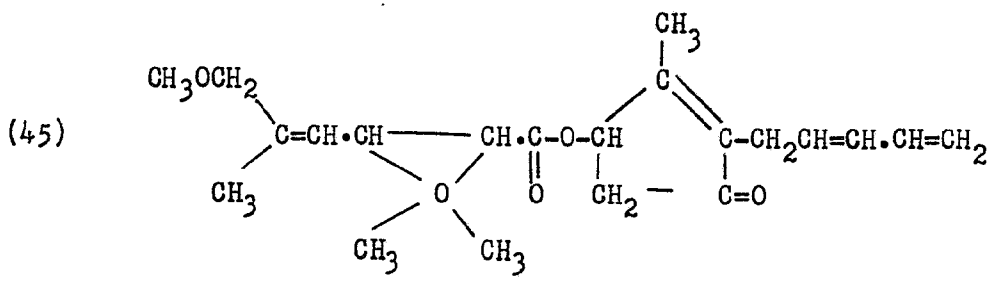
15



20

2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

25

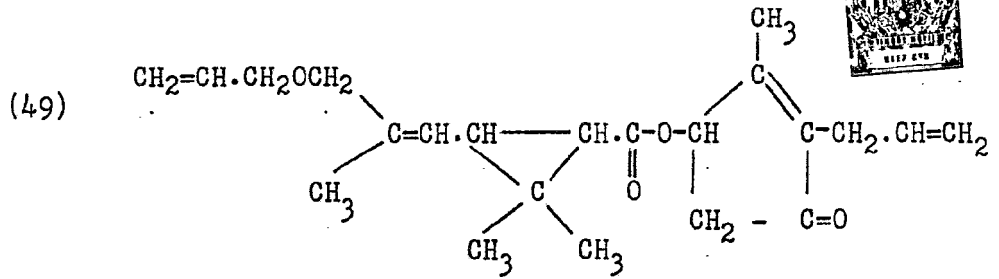


30

2-(2',4'-Pentadienil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2",2"-dimetil-3"-(2'''-metoximetil-1'''-propenil)-ciclopropanocarboxilato



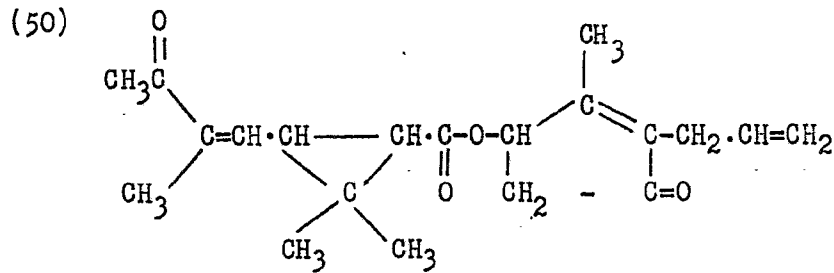
388629



5

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-  
 dimetil-3'-(2"-aliloximetil-1"-propenil)-ciclo-  
 propanocarboxilato

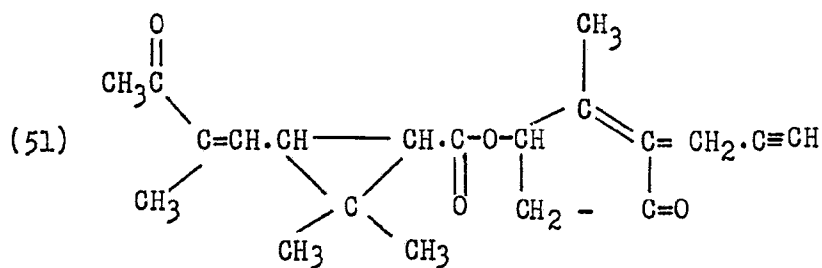
10



15

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-  
 dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocar-  
 boxilato

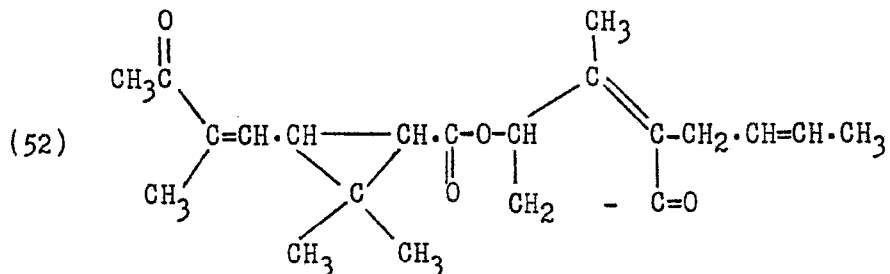
20



25

2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-  
 2'-2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopro-  
 panocarboxilato

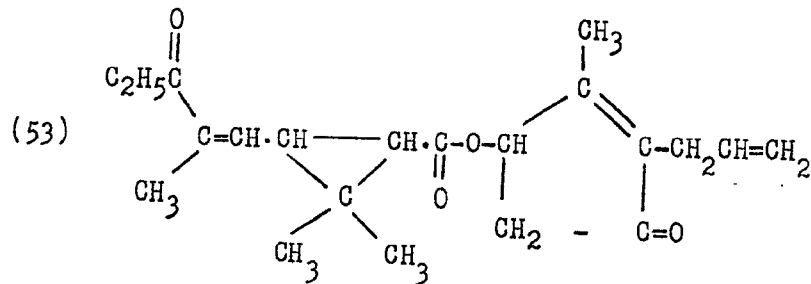
30  
 18.3.71





2-(2'-Butenil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-  
2'',2''-dimetil-3''-(2'''-acetil-1'''-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

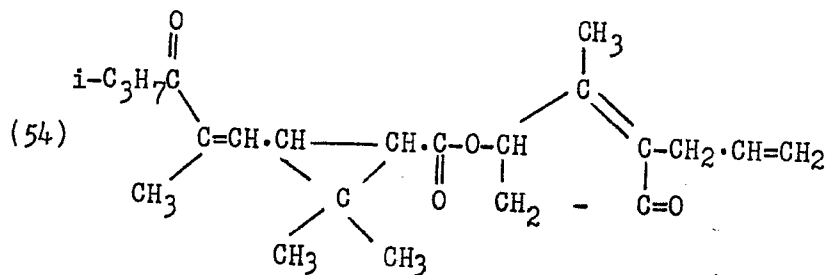
5



10

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-  
dimetil-3'-(2''-etilcarbonil-1''-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

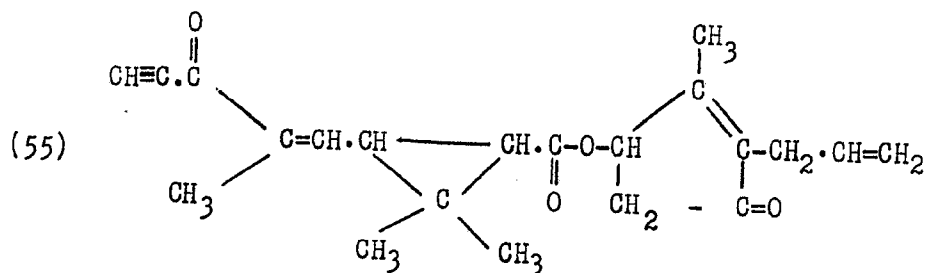
15



20

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-  
dimetil-3'-(2''-isopropilcarbonil-1''-propenil)-ci-  
clopropanocarboxilato

25

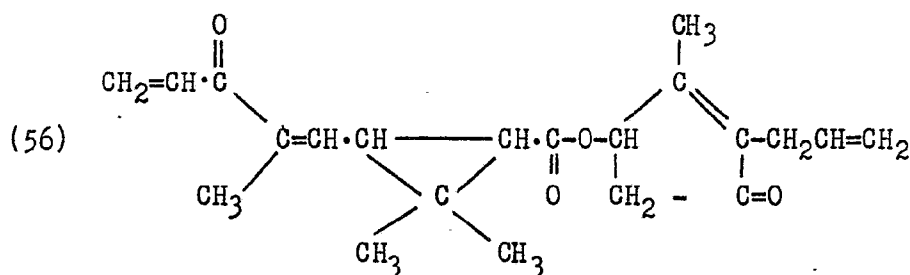


2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-di-  
metil-3'-(2''-etinilcarbonil-1''-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

30

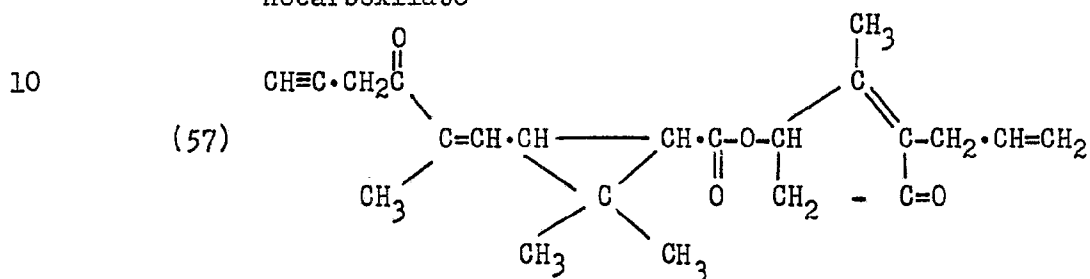
18.3.71

388629



5

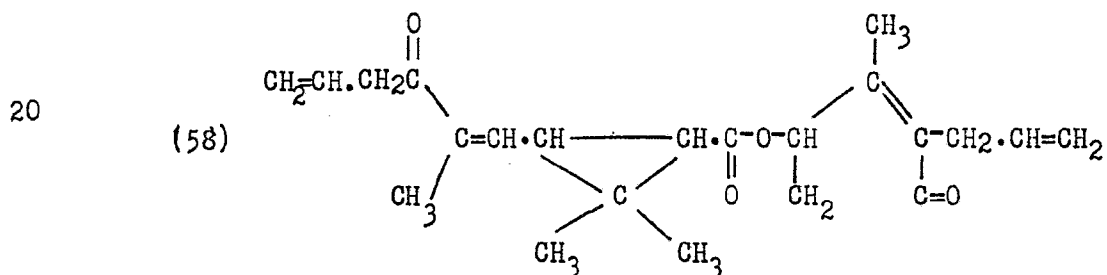
2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-di-  
 metil-3'-(2"-vinilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropa  
 nocarboxilato



10

15

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-  
 dimetil-3'-(2"-propargilcarbonil-1"-propenil)-ci  
 clopropanocarboxilato



20

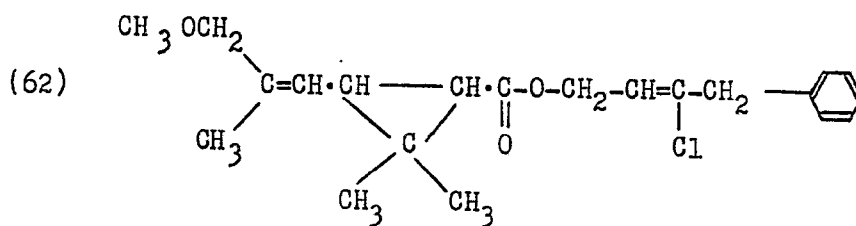
25

2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-di-  
 metil-3'-(2"-alilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropano  
 carboxilato

18.3.71



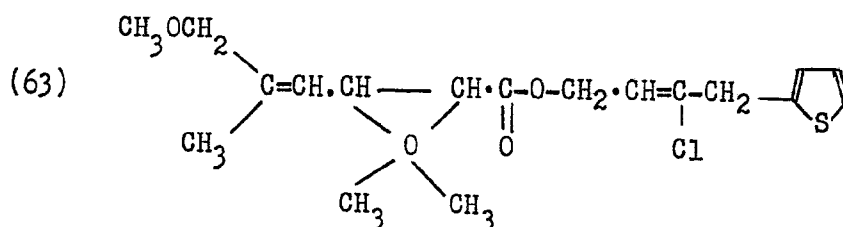
388620



5

3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

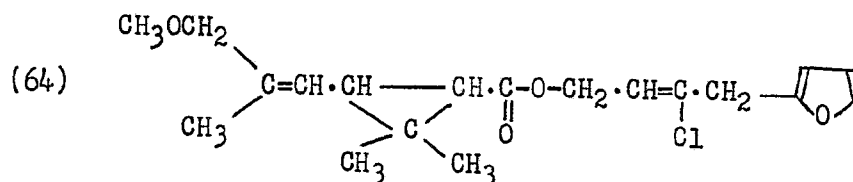
10



15

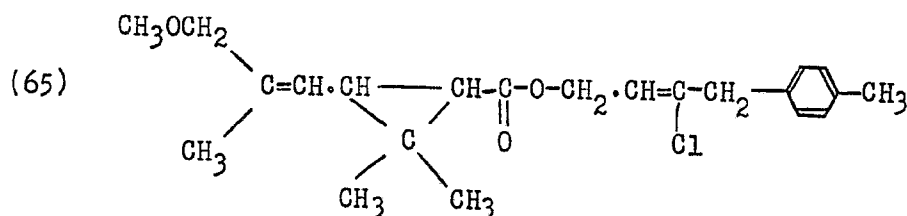
3-Cloro-4-(2'tienil)-2-buten-1-il-2",2"-dimetil-3"-(2'"-metoximetil-1"'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

20



3-Cloro-4-(2'-furil)-2-buten-1-il-2",2"-dimetil-3"-(2'"-metoximetil-1"'-propenil)-ciclopropanocarboxilato

25



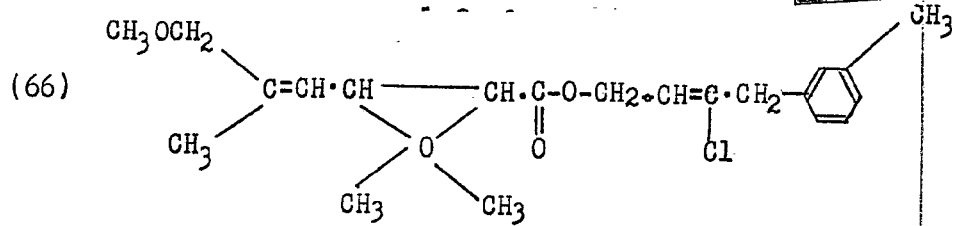
30

3-Cloro-4-(p-metilfenil)-2-buten-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

18.3.71

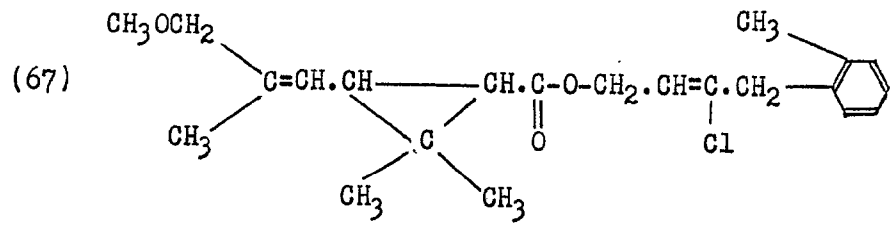


5



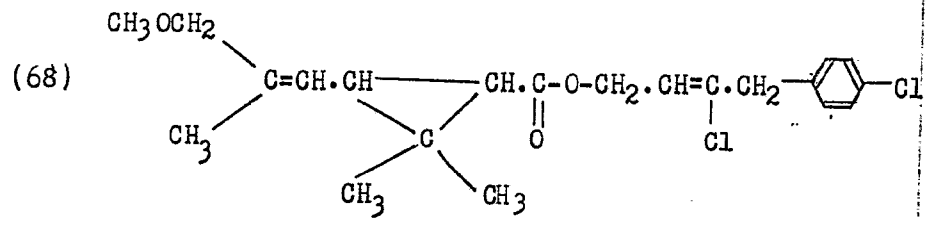
3-Cloro-4-(m-metilfenil)-2-buteno-1-il-2',2'-  
dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

10



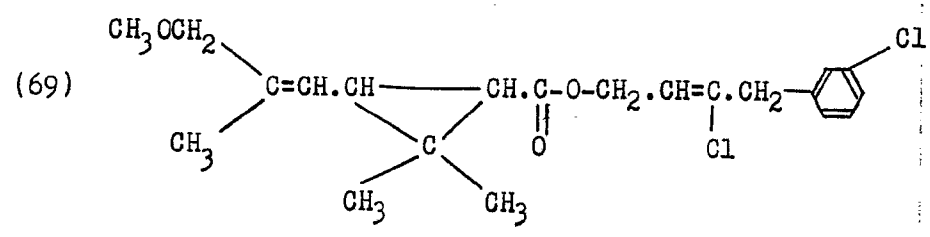
3-Cloro-4-(o-metilfenil)-2-buteno-1-il-2',2'-di-  
metil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocar-  
boxilato

15



3-Cloro-4-(p-clorofenil)-2-buteno-1-il-2',2'-  
dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclo-  
propanocarboxilato

25

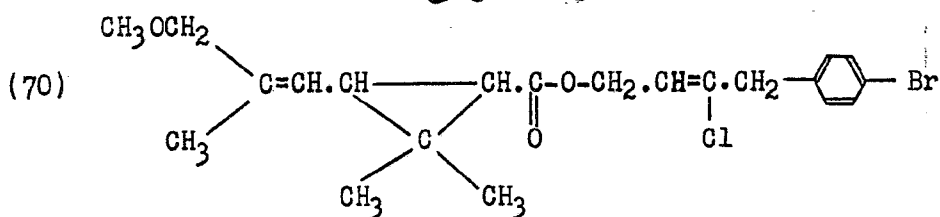


3-Cloro-4-(m-clorofenil)-2-buteno-1-il-2',2'-dime-  
til-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropano-  
carboxilato

30

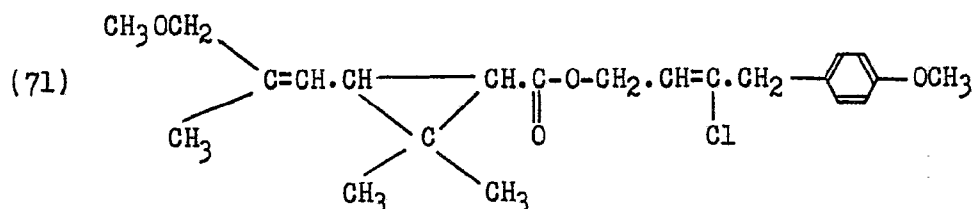
1813.71.

388629



5

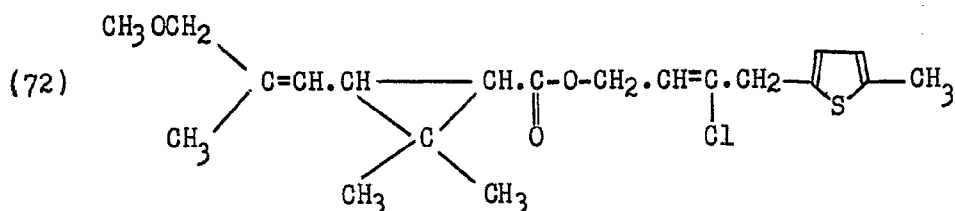
3-Cloro-4-(p-bromofenil)-2-buteno-1-il-2',2'-dime-  
til-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocar-  
boxilato



10

3-Cloro-4-(p-metoxifenil)-2-buteno-1-il-2',2'-dimetil-  
3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxi-  
lato

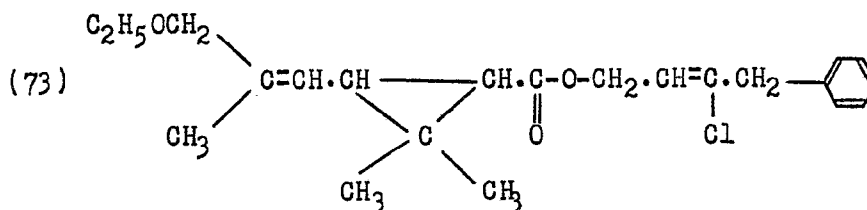
15



20

3-Cloro-4-(5'-metil-2'-tienil)-2-buteno-1-il-2'',2''-  
dimetil-3''-(2'''-metoximetil-1'''-propenil)-ciclopro-  
panocarboxilato

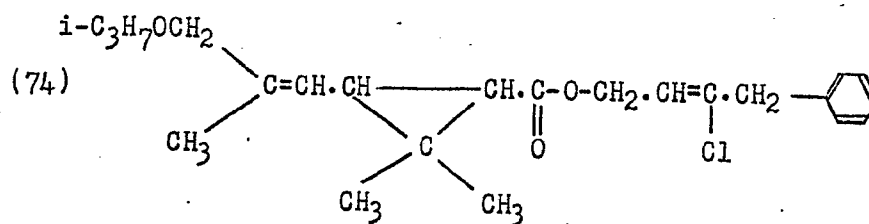
25



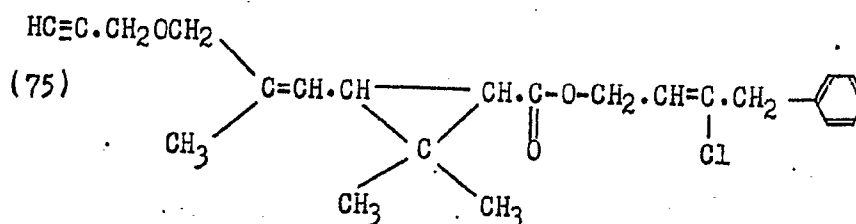
30

3-Cloro-4-fenil-2-buteno-1-il-2',2'-dimetil-3'-  
(2"-etoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

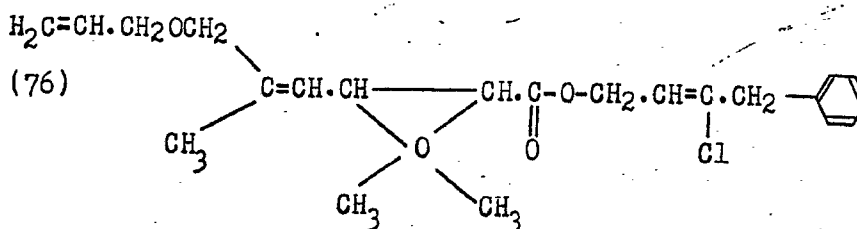
18.3.71



3-Cloro-4-fenil-2-buteno-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-isopropiloximetil-1"-propenil)-ciclopropano-carboxilato



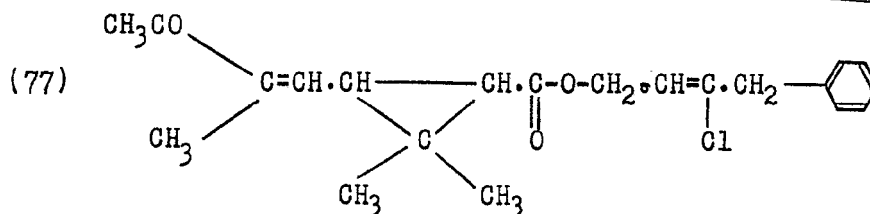
3-Cloro-4-fenil-2-buteno-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargiloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



3-Cloro-4-fenil-2-buteno-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-aliloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

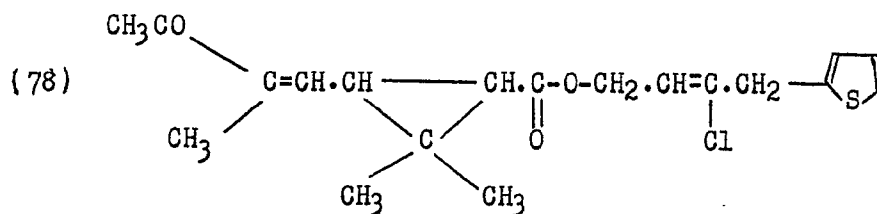
18.3.71





5

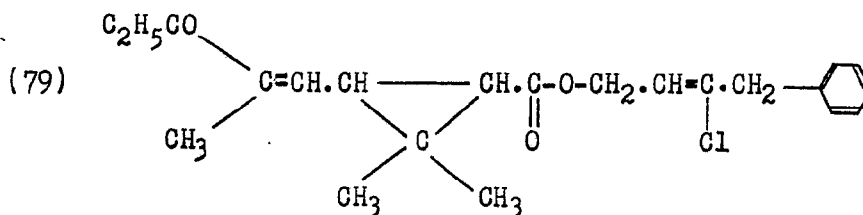
3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



10

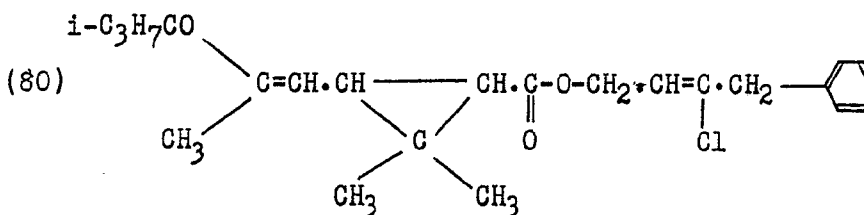
3-Cloro-4-(2'-tienil)-2-butenol-1-il-2'',2''-dimetil-3''-(2'''-acetil-1'''-propenil)-ciclopropanocarboxilato

15



20

3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-etilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato



25

3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-isopropilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato

30

18.3.71





Los compuestos de la fórmula (I), que se ilustran como se ha indicado anteriormente, tienen una baja toxicidad y poseen excelentes efectos insecticidas. Particularmente cuando estos ésteres de la presente invención se comparan en efecto de abatimiento sobre diversos insectos dañinos con ésteres de ácido crisantémico que son diferentes en la porción ácido de aquellos, los ésteres presentes son mejores que los correspondientes ésteres del ácido crisantémico. Con objeto de esclarecer ulteriormente el hecho anterior, se indican a continuación comparaciones en la actividad biológica con referencia a los ejemplos experimentales. En el caso de otros compuestos representados por la fórmula (I), se observó también la misma tendencia anterior en la actividad biológica. Además, esta tendencia se observa también en el caso de isómeros geométricos e isómeros ópticos.

#### Ejemplo Experimental 1

Los presentes compuestos (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10), (11), (12), (15), (17), (23), (43), (44), (45), (48), (50), (60), (62), (63), (64), (65), (76), (77), y (81) y ésteres de ácido crisantémico correspondientes a los mismos se ajustaron individualmente a las concentraciones de ensayo mediante el uso de keroseno desodorizado. Por otra parte, aproximadamente 20 adultos de mosca común se pusieron en libertad en una cámara de vidrio cúbica de 70 cm de lado. Se pulverizaron en el interior de la cámara 0,7 ml de cada una de las pulverizaciones de aceite resultantes a una presión de  $1,4 \text{ kg/cm}^2$  mediante el uso de un atomizador de vidrio, y se contó el número de moscas abatidas con el transcurso del tiempo. Al

388629

30



5 cabo de 10 minutos, se recogieron y alimentaron las moscas abatidas, y se observaron al día siguiente las supervivientes y las muertas de entre aquellas, para calcular el valor  $KT_{50}$  (tiempo de abatimiento del 50%) y la mortalidad. Los resultados obtenidos son como se indica en la tabla siguiente:

18.3.71

**POOR  
QUALITY**



Compuesto de ensayo	Tiempo de abatimiento del 50% (segundos)	Mortalidad de abatimiento (%)
Compuesto presente (1)	145	96
" " (1)	106	100
" " (23)	122	80
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (1) ó (23)	395	89
" " (2)	159	100
Compuesto presente (2)	205	82
Ester del ácido crisantémico a (2)	435	68
Compuesto presente (3)	212	90
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (3)	440	69
Compuesto presente (5)	126	85
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (5)	210	77

- continúa -

Compuesto presente (6)	0,2% pulverización de aceite	155	94
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (6)	"	306	90
Compuesto presente (7)	"	142	95
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (7)	"	293	92
Compuesto presente (9)	"	216	98
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (9)	"	325	86
Compuesto presente (10)	"	135	100
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (10)	"	270	92
Compuesto presente (11)	"	207	100
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (11)	"	465	81

388629

21



- continúa -



Compuesto presente (12)	0,1% pulverización de aceite		130	42
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (12)	0,1% "		142	40
Compuesto presente (15)	0,1% "		102	49
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (15)	0,1% "		147	44
Compuesto presente (17)	0,1% "		132	57
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (17)	0,1% "		179	56
Compuesto presente (43)	0,2% "		102	75
" (48)	0,2% "		141	79
" (50)	0,2% "		115	70

27

- continúa -

388629

27 MAR 1951



Compuesto presente (44)	0,2% pulverización de aceite	98	81
" " (60)	" "	135	86
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (44) & (60)	" "	162	75
Compuesto presente (45)	0,1%	112	52
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (45)	" "	145	47
Compuesto presente (62)	0,1%	352	64
" " (62)	0,2%	215	90
" " (76)	0,2%	276	86
" " (77)	0,1%	335	60
" " (77)	0,2%	210	78
" " (81)	0,2%	314	84
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (62), (76), (77) & (81)	" "	> 600	-
" "	0,5%	410	84

- continúa -



27 MAR 1971

388620

Compuesto presente (63)	0,1%	pulverización de aceite	405	52
" (63)	0,2%	"	290	75
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (63)	0,5%	"	486	77
Compuesto presente (64)	0,1%	"	376	54
" (64)	0,2%	"	254	76
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (64)	0,5%	"	462	73
Compuesto presente (65)	0,1%	"	432	50
" (65)	0,2%	"	298	71
Ester del ácido crisantémico correspondiente a (65)	0,5%	"	500	60

388629

30



Ejemplo Experimental 2

Los presentes compuestos (62) y (77), que habían exhibido efectos de abatimiento excelentes en el Ejemplo Experimental 1, y ácidos pirétricos correspondientes a aquéllos, se ajustaron individualmente a las concentraciones de ensayo mediante el uso de keroseno desodorizado. De la misma manera que en el Ejemplo Experimental 1, las pulverizaciones de aceite resultantes se ensayaron en efectividad sobre adultos de mosca común y adultos de mosquito común del norte. Los resultados obtenidos son como se indica en la tabla siguiente:

Compuesto de ensayo	Adultos de mosca común		Adultos de mosquito común del Norte	
	Tiempo de abatimiento del 50% (seg.)	Mortalidad de abatimiento (%)	Tiempo de Abatimiento del 50% (seg.)	Mortalidad de Abatimiento (%)
Compuesto presente (62) 0,2% pulverización de aceite	215	90	159	98
" " (77)	210	78	150	90
Ester de ácido piré- trico correspondien- te a (62) ó (77) 0,5% pulverización de aceite	314	64	268	75

388629

27



388629



Como se aprecia claramente por los efectos insecticidas que se muestran en los ejemplos experimentales arriba mencionados, la totalidad de los ésteres presentes son superiores en efecto de abatimiento que los ésteres de ácido crisantémico correspondientes, y tienen una efectividad mucho más acusada.

Por ejemplo, un éster de ácido crisantémico correspondiente al presente compuesto (1) se denomina "Chrysron" (marca comercial registrada de Sumitomo Chemical Co. , Ltd.) y se dice que es el mejor en efecto mortífero entre los insecticidas del tipo de éster del ácido ciclopropanocarboxílico que se utilizan de hecho en la actualidad. No obstante, Chrysron es muy inferior en la propiedad de acción rápida, esto es, en el efecto de abatimiento, a la ftaltrina [un éster del ácido crisantémico correspondiente al presente compuesto (12)] que se utiliza también en la práctica actualmente. Por el contrario, la ftaltrina, que es sumamente excelente en la propiedad de acción rápida, es inferior en efecto mortífero a dicho Chrysron. Así, los insecticidas convencionales poseen individualmente ventajas y desventajas.

En cambio , una pulverización de aceite al 0,1% del presente compuesto (1) es superior en efecto de abatimiento a una pulverización de aceite al 0,5% de Chrysron, y es sustancialmente idéntica en el valor  $KT_{50}$  a una pulverización de aceite al 0,1% de ftaltrina, y se ha encontrado que los presentes compuestos son compuestos ideales que poseen el efecto mortífero del Chrysron en combinación con la propiedad de acción rápida de la ftaltrina. Así pues, los presentes compuestos han llegado a ser

18.3.71



empleados en la práctica.

Los presentes compuestos exhiben efectos mortí-  
feros y de abatimiento acusados sobre las moscas comunes,  
como se deduce también claramente de los ejemplos experi-  
mentales arriba indicados. Además, exhiben efectos mortífe-  
ros excelentes sobre insectos dañinos desde el punto de  
vista sanitario tales como mosquitos, cucarachas y análo-  
gos, y otros insectos dañinos para los cereales almacena-  
dos, y, en cambio, presentan una baja toxicidad frente a  
los mamíferos. Debido a tales características, los presen-  
tes ésteres encuentran amplias aplicaciones para la pre-  
vención de epidemias y para la represión de los insectos  
dañinos a los cereales almacenados. Además, son extre-  
madamente útiles para combatir insectos dañinos para la  
agricultura y los bosques tales como saltamontes verdes  
de las hojas del arroz, saltamontes pardos pequeños de  
las plantas, larvas de polilla gigante de la seda de  
Japón, orugas de la col comunes, esciaras de la col, lar-  
vas de polilla de dorso diamante, agrotis comunes, etc.  
Particularmente, son poco tóxicos y perjudiciales para los  
mamíferos, y por tanto se pueden aplicar con libertad a las  
cosechas antes de la recolección, a los alimentos y a ma-  
teriales de embalaje, siendo utilizables para la horticul-  
tura doméstica y el cultivo en invernaderos.

Como se ha mencionado previamente, los ésteres  
representados por la fórmula (I) se obtienen haciendo  
reaccionar un compuesto representado por la fórmula (II)  
con un ácido ciclopropanocarboxílico representado por la  
fórmula (III) o un derivado reactivo del mismo, si es ne-  
cesario en presencia de un agente auxiliar de la reacción

388629



adecuado. Más adelante se mencionan con mayor detalle procedimientos para la síntesis de los ésteres presentes. Procedimiento 1:

5 El caso en que A de la fórmula (II) representa un grupo hidroxilo, esto es, un procedimiento para obtener un éster de la fórmula (I) haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (IV),



10 donde R es como se ha definido previamente, con un ácido carboxílico de la fórmula (III) o un haluro o anhídrido de dicho ácido.

15 En el caso de que se utilice el propio ácido, la reacción se lleva a cabo en condiciones de deshidratación. Es decir, un alcohol de la fórmula (IV) se hace reaccionar con un ácido carboxílico de la fórmula (III) en un disolvente inerte tal como benceno o éter de petróleo en presencia de un agente deshidratante tal como dicitclohexil carbodiimida a la temperatura ambiente o superior, con lo  
20 que puede obtenerse un éster representado por la fórmula (I).

25 En el caso de que se utilice un haluro de ácido, la reacción puede llevarse a cabo suficientemente a la temperatura ambiente haciendo reaccionar el haluro de ácido con un alcohol de la fórmula (IV), utilizando como agente separador de haluro de hidrógeno una base orgánica terciaria tal como piridina o trietilamina. El haluro de ácido utilizado en este caso puede ser cualquier haluro comprendido dentro del alcance de la invención, pero ordinariamente es un cloruro de ácido. En la reacción, se  
30 puede utilizar un disolvente para llevar a cabo la reac-



ción suavemente, pudiendo utilizarse un disolvente inerte tal como benceno, tolueno o bencina de petróleo.

En el caso de que se utilice un anhídrido de ácido, no se requiere particularmente ningún agente auxiliar, y se puede lograr el objetivo haciendo reaccionar el anhídrido de ácido a la temperatura ambiente con un alcohol de la fórmula (IV). En este caso, la elevación de temperatura es preferible para la aceleración de la reacción, y es también preferible el empleo de un disolvente inerte para que la reacción sea suave.

Procedimiento 2:

El caso en que A de la fórmula (II) representa un átomo de halógeno, esto es, un procedimiento para obtener un éster representado por la fórmula (I) mediante el uso de un compuesto representado por la fórmula (V),

RX

(V)

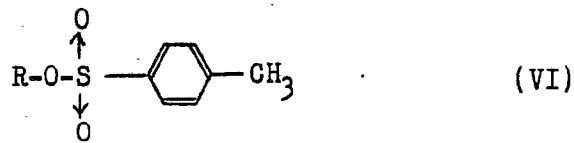
donde R es como se ha definido previamente; y X es un átomo de halógeno. En este caso, la otra sustancia reaccionante, es decir, un ácido carboxílico representado por la fórmula (III), puede utilizarse en forma de una sal de un metal alcalino o una base orgánica terciaria, o bien se puede añadir en el momento de la reacción junto con una base orgánica terciaria. De acuerdo con este procedimiento, es deseable para una reacción suave utilizar un disolvente inerte tal como benceno, acetona y dimetilformamida, y calentar el sistema de reacción hasta el punto de ebullición de dicho disolvente o a una temperatura inferior al mismo. En la fórmula (V), X es ordinariamente un átomo de cloro, pero puede ser cualquiera de



los restantes átomos de halógeno.

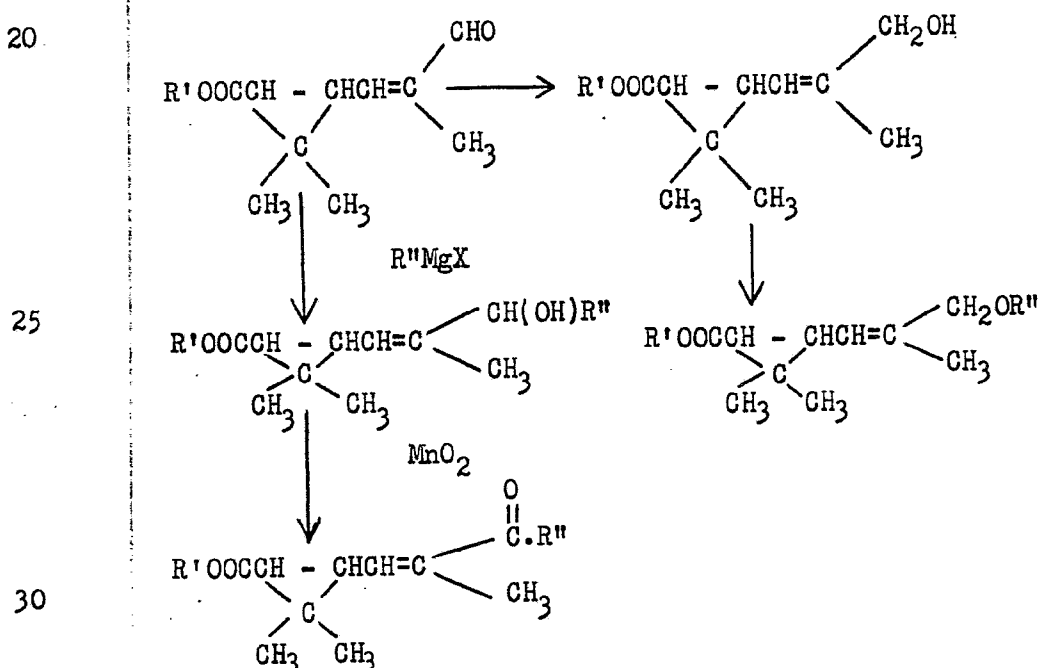
Procedimiento 3:

El caso en que A de la fórmula (II) representa un grupo tosiloxi, es decir un procedimiento para obtener un éster representado por la fórmula (I) mediante el uso de un compuesto representado por la fórmula (VI),



donde R es como se ha definido previamente. En este caso, la otra sustancia reaccionante y las condiciones de reacción son iguales que en el caso del procedimiento 2 arriba mencionado.

Los ácidos carboxílicos de la fórmula (III), que se utilizan en la presente invención, son compuestos nuevos y pueden prepararse fácilmente por reducción y esterificación o reacción de Grignard y oxidación de aldehído correspondiente de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:





donde R' es un alcoholo inferior y R'' es un alcoholo, un alquenido o un alquinilo que tiene hasta 5 átomos de carbono. Ejemplos típicos de dichos ácidos son como se indica a continuación. Se pueden preparar fácilmente derivados reactivos de estos ácidos carboxílicos de acuerdo con procedimientos conocidos, p. ej. procedimientos adoptados en el caso de ácidos crisantémicos.

5

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

10

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-etoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-isopropiloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

15

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-propargiloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-aliloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

20

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-etilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-isopropilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

25

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-etinilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-vinilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-propargilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico.

30

Acido 2,2-dimetil-3-(2'-alilcarbonil-1'-propenil)-ciclo-

388629



propanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(ciclopentanona-2'-ilidenometil)-  
ciclopropanocarboxílico.

Acido 2,2-dimetil-3-(ciclohexanona-2'-ilidenometil)-  
ciclopropanocarboxílico.

5

Los compuestos representados por la fórmula  
(IV) se convierten en los haluros de la fórmula (V) por  
halogenación con haluros de tionilo o haluros de fósforo,  
y se convierten en los tosilatos de la fórmula (VI) por  
reacción con cloruro de p-toluensulfonilo. Ejemplos tí-  
picos de los alcoholes representados por la fórmula (IV)  
son los que se indican a continuación.

10

Alcohol 5-bencil-3-furilmetílico

Alcohol 5-(2'-tenil)-3-furilmetílico

15

Alcohol 5-bencil-2-tenílico

Alcohol 3-bencilbencílico

Alcohol 4-propargilbencílico

Alcohol 5-propargilfurfurílico

Alcohol 5-propargil-2-tenílico

20

Alcohol 4-alilbencílico

Alcohol 5-alilfurfurílico

Alcohol 4,5-dimetil-2-tenílico

Alcohol 4,5-tetrametilenfurfurílico

Alcohol 4,5-trimetilen-2-tenílico

25

Alcohol 5-oxa-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurfurílico

Alcohol 5-fenoxifurfurílico

Alcohol 5-fenoxi-2-tenílico

Alcohol 3-fenoxibencílico

Alcohol 3-feniltiobencílico

30

Alcohol 2,4,6-trimetilbencílico

18.3.71



- Alcohol 2,4,6-triclorobencílico
- N-Hidroximetil-3,4,5,6-tetrahidroftalimida
- N-Hidroximetil ftalimida
- N-Hidroximetiltio ftalimida
- 5 N-Hidroximetil-3,6-dihidroftalimida
- N-Hidroximetil-dimetilmaleimida
- N-Hidroximetil-metiletilmaleimida
- N-Hidroximetil-fenilmetilmaleimida
- 2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-ol
- 10 2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-ol
- 2-(2',4'-Pentadienil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-ilo.
- 2-(2'-Butenil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-ilo
- 3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(2'-tienil)-2-buten-1-ol
- 15 3-Cloro-4-(2'-fural)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(p-metilfenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(m-metilfenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(o-metilfenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(p-clorofenil)-2-buten-1-ol
- 20 3-Cloro-4-(m-clorofenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(o-clorofenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(p-bromofenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(p-metoxifenil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(m-metoxifenil)-2-buten-1-ol
- 25 3-Cloro-4-(5'-metil-2'-tienil)-2-buten-1-ol
- 3-Cloro-4-(5'-metil-2'-fural)-2-buten-1-ol

En la preparación de las composiciones insecticidas de la presente invención, los presentes compuestos se pueden formular en pulverizaciones de aceite, concentrados emulsificables, polvos finos, aerosoles, pol-

388629



5 vos humectables, gránulos, rollos para mosquitos y otros fumigantes que precisan o no de calentamiento de acuerdo con los procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica, utilizando diluyente para insecticidas generales, como en el caso de los piretroides convencionales. Alternativamente, se pueden transformar en preparaciones en polvo o sólidas que inducen la muerte, incorporados con cebos u otras sustancias atractivas para los insectos dañinos.

10 Además, la combinación de dos o más de los presentes compuestos puede exhibir actividades insecticidas aún mejores, y los presentes compuestos o una mezcla de los mismos pueden mejorarse en efecto insecticida cuando se utilizan en mezcla con agentes sinérgicos para piretroides tales como  $\alpha$ -[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (denominado en adelante "butóxido de piperonilo"), 1,2-metilendioxi-4-[2-(octilsulfonil)propil]benceno (denominado en adelante "sulfóxido"), 4-(3,4-metilendioxifenil)-5-metil-1,3-dioxano (denominado en adelante "sufrosano") y N-etilhexil)-biciclo [2,2,1]-hepta-5-eno-2,3-dicarboximida (denominada en adelante "MGK-264"), u otros agentes sinérgicos conocidos efectivos para aletrina y piretrina.

25 Adicionalmente, cuando los presentes compuestos se incorporan con cantidades adecuadas de estabilizadores como derivados de fenol tales como BHT, derivados de bisfenol, o arilaminas tales como fenil- $\alpha$ -naftilamina, fenil- $\beta$ -naftilamina y condensados de fenetidina-acetona, es posible obtener composiciones insecticidas que tienen un efecto más estabilizado.

30

388629



Además de ellos, los presentes compuestos pueden utilizarse en mezcla con otros materiales fisiológicamente activos, p.ej. piretrina (extracto de pelitre), otros insecticidas del tipo de los ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico tales como aletrina, N-(crisantemoximetil)-3,4,5,6-tetrahidroftalimida (denominada en adelante "ftaltrina"), 5-bencil-3-furilmetil crisantemato (denominado en adelante "Chrisron", marca comercial registrada de Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y sus isómeros geométricos y ópticos, insecticidas del tipo de órgano-cloro tales como DDT, BHC y metoxicloro, insecticidas del tipo órgano-fósforo tales como O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-fosforotioato (denominado en adelante "Sumithion", marca comercial registrada de Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)fosfato (denominado en adelante "DDVP") insecticidas del tipo carbamato tales como 1-naftil-N-metilcarbamato, 3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamato y 3,5-dimetilfenil-N-metilcarbamato, u otros productos químicos agrícolas tales como fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas, etc., con lo que pueden prepararse composiciones de finalidad múltiple que exhiben un efecto excelente, pudiendo esperarse efectos sinérgicos debido al mezclado con aquéllos.

El procedimiento de la presente invención se ilustra a continuación con referencia a ejemplos.

En primer lugar, se explican procedimientos operativos patrón para la síntesis de los presentes compuestos.

(A) Procedimiento con arreglo a la reacción del alcohol con el haluro de ácido carboxílico.

30  
18.3.71

388629



5 A una solución de 0,05 moles del alcohol en  
3 veces el volumen de dicho alcohol de benceno seco, se  
añaden 0,075 moles de piridina. Se añade a esta solución  
de 0,053 moles de cloruro de ácido carboxílico en 3 veces  
el volumen de dicho cloruro de benceno seco, con lo que se  
produce una reacción exotérmica. Después de dejar que la  
mezcla de reacción permanezca durante una noche en un reci-  
piente cerrado, se añade una pequeña cantidad de agua a la  
mezcla para disolver el clorhidrato de piridina depositado,  
10 y luego se separa la capa de agua. La capa orgánica se la-  
va sucesivamente con una solución acuosa de ácido clorhídri-  
co al 5% , una solución acuosa saturada de bicarbonato só-  
dico y una solución acuosa saturada de cloruro sódico, y  
luego se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después de  
15 ello, se separa el benceno por destilación, y se purifica  
el residuo por cromatografía con gel de sílice, destila-  
ción o recristalización para obtener un éster deseado.

(B) Procedimiento con arreglo a la reacción de deshidrata-  
ción del alcohol con el ácido carboxílico:

20 Una solución de 0,05 moles del alcohol en 3  
veces el volumen de dicho alcohol de benceno seco se mez-  
cla con una solución de 0,05 moles del ácido carboxílico  
en 3 veces el volumen de dicho ácido de benceno. Se aña-  
den a la solución mezclada 0,08 moles de dicitclohexil car-  
bodiimida, y luego se deja reposar durante una noche en un  
25 recipiente cerrado. Al día siguiente, la mezcla de reac-  
ción se calienta a reflujo durante 2 horas para comple-  
tar la reacción y luego se enfría, y se separa por fil-  
tración la dicitclohexilurea depositada. Después de ello,  
30 se lleva a cabo el mismo tratamiento final que en el pro-



cedimiento operativo patrón (A), para obtener un éster deseado.

(C) Procedimiento con arreglo a la reacción del alcohol con el anhídrido carboxílico:

5

A una solución de 0,05 moles del alcohol en 3 veces el volumen de dicho alcohol de tolueno se añaden 0,05 moles del anhídrido carboxílico (sintetizado a partir de ácido carboxílico y anhídrido acético), y la mezcla resultante se agita a 100°C durante 3 horas. A continuación, el ácido carboxílico obtenido como sub-producto se recupera por destilación o neutralización con hidróxido sódico al 5%. Después de ello, se efectúa el mismo tratamiento final que en el procedimiento operativo patrón (A) para obtener un éster deseado.

10

15

(D) Procedimiento con arreglo a la reacción del haluro con ácido carboxílico:

Una mezcla que comprenda 0,05 moles del haluro y 0,06 moles del ácido carboxílico se disuelve en 3 veces el volumen de dicha mezcla de acetona. Se vierte en esta solución, mientras se agita y se mantiene la solución entre 15°C y 20°C, una solución de 0,08 moles de trietilamina en 3 veces el volumen de la misma de acetona. Una vez terminado el vertido, se calienta la mezcla a reflujo durante 2 horas para completar la reacción. Una vez enfriada la mezcla, se separa por filtración el clorhidrato de trietilamina depositado, y se separa del filtrado la acetona por destilación. Se mezcla el residuo con 3 veces su volumen de benceno, y se somete luego al mismo tratamiento final que en el procedimiento operativo patrón (A) para obtener un éster

20

25

30

18.3.71

388629 27



deseado.

(E) Procedimiento con arreglo a la reacción del tosilato con la sal del ácido carboxílico:

5 A una solución de 0,05 moles del tosilato en  
3 veces el volumen de dicho tosilato de acetona se añaden  
gradualmente, con agitación cuidadosa y a la temperatura  
ambiente, 0,06 moles de carboxilato sódico (sintetizado  
10 haciendo reaccionar el ácido carboxílico con una cantidad  
equimolar de hidróxido sódico en agua y separando luego  
el agua por destilación). Después de ello, la mezcla resul-  
tante se calienta a reflujo durante 30 minutos para com-  
pletar la reacción. Después de enfriar la mezcla de reac-  
ción, se separa por filtración una sustancia sólida depo-  
sitada, y se separa del filtrado la acetona por destilación.  
15 El residuo se disuelve en 3 veces su volumen de benceno,  
y se somete después al mismo tratamiento final que en el  
procedimiento operativo patrón (A) para obtener un éster  
deseado.

20 (F) Procedimiento con arreglo a la reacción del alcohol  
con un éster de alcohol inferior del ácido carboxí-  
lico:

Una mezcla que comprende 0,05 moles del al-  
cohol y 0,05 moles de carboxilato de etilo se disuelve en  
5 veces el volumen de dicha mezcla de tolueno seco. Se  
añaden a esta solución 0,005 moles de etóxido sódico  
25 y se calienta luego a reflujo, separándose el etanol for-  
mado como azeótropo mediante el uso de un rectificador.  
Una vez terminada la reacción, se añade agua fría a la  
mezcla, y la capa orgánica se separa y se somete después  
30 al mismo tratamiento final que en el procedimiento opera-

388629

30

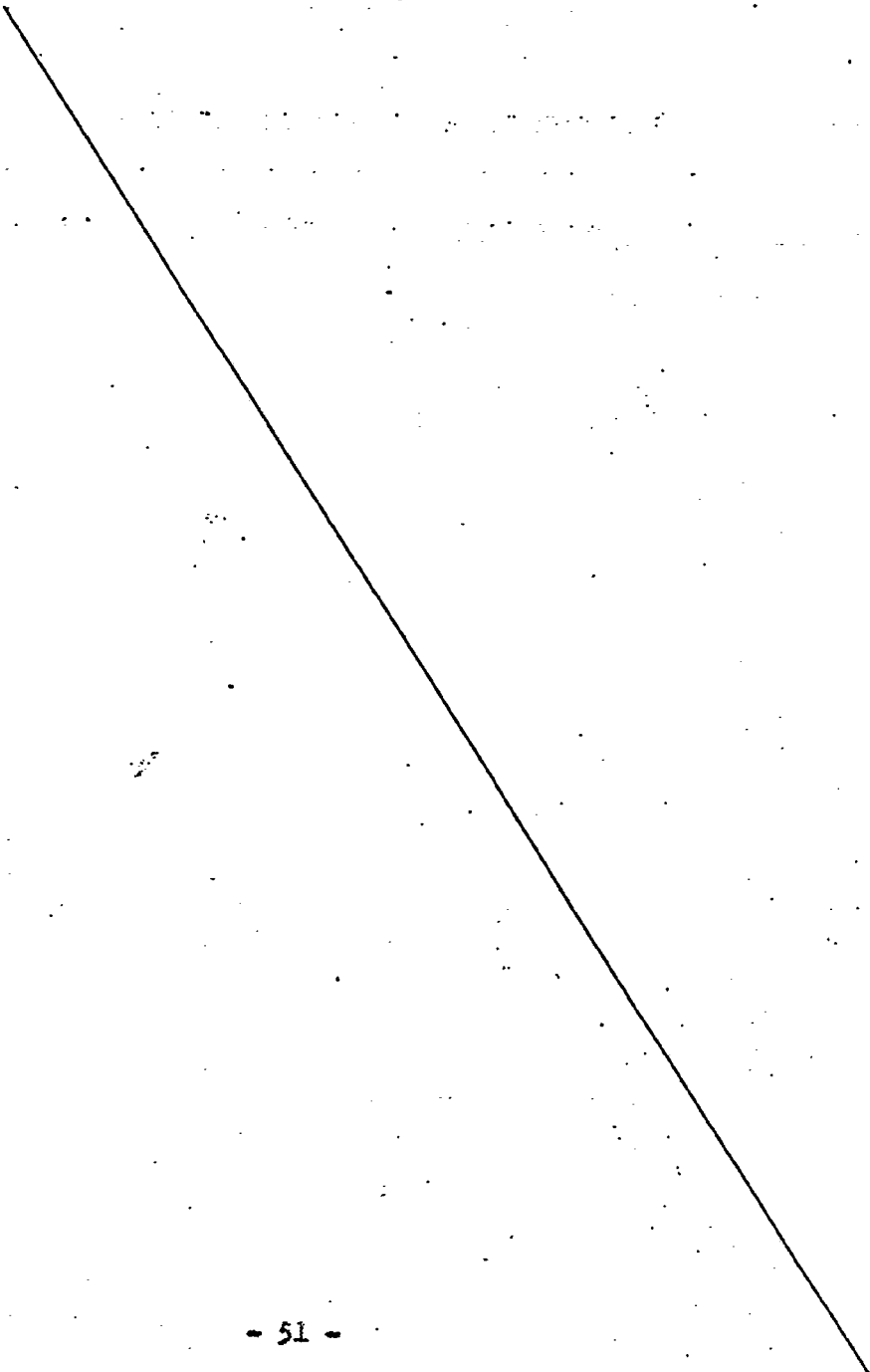


tivo patrón (A) para obtener un éster deseado.

Ejemplos 1-51

5

Los resultados obtenidos llevando a la práctica el presente procedimiento de acuerdo con los procedimientos operativos patrones arriba mencionados se indican en la tabla siguiente:



*f*

18.3.71

- 51 -

**POOR  
QUALITY**

388629 27 MAR 1964



Ejemplo Núm.	Alcohol o su derivado	Acido ciclopropanocarboxílico o su derivado	Procedimiento de Reacción
1	Alcohol 5-bencil-3- furilmetílico	Cloruro del ácido 2,2-dime- til-3-(2'-metoximetil-1'- propenil)-ciclopropanocar- boxílico	A
2	Alcohol 5-bencil-2- tenílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil- 3-(2'-metoximetil-1'-prope- nil)-ciclopropanocarboxílico	A
3	Alcohol 3-bencilben- cílico	Anhídrido del ácido 2,2-dime- til-3-(2'-metoximetil-1'-pro- penil)-ciclopropanocarboxíli- co	C

- continúa -

Ester del ácido ciclopropanocarboxílico obtenido						
Nombre del compuesto	Rendimiento (%)	Índice de refracción ( $n_D^{25}$ )	Análisis elemental (%)			
			C	H	N	S
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	89	1,5310	(Encontrado) 74,94 (Calculado) 74,97 (para $C_{23}H_{28}O_4$ )	7,72	-	-
5-Bencil-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	92	1,5557	(Encontrado) 72,21 (Calculado) 71,84 (para $C_{23}H_{28}O_3S$ )	7,20 7,34	-	8,76 8,34
3-Bencilbencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	86	1,5496	(Encontrado) 79,72 (Calculado) 79,33 (para $C_{25}H_{30}O_3$ )	7,78 7,99	-	-



388629 27 MAR 1970



4	Alcohol 5-propargil-furfurílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
5	Alcohol 4,5-tetrametilene-furfurílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	B
6	Alcohol 5-fenoxifurfurílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
7	Tosilato de 3-fenoxibencilo	2,2-Dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato sódico	E
8	N-hidroximetil-3,4,5,6-tetrahidroftalimida	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	E

- continúa -

5-Propargilfurfuril-2',2'-dimetil-3',-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropānocarboxilato	87	1,4994	(Encontrado) 72,39 7,58 (Calculado) 72,13 7,65 (para C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> )	-
4,5-Tetrametilenefurfuril-2',2'-dimetil-3',-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropānocarboxilato	87	1,5078	(Encontrado) 72,31 8,44 (Calculado) 72,26 8,49 (para C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> )	-
5-Fenoxifurfuril-2',2'-dimetil-3',-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropānocarboxilato	90	1,5193	(Encontrado) 71,07 7,34 (Calculado) 71,33 7,07 (para C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> )	-
3-Fenoxibencil-2',2'-dimetil-3',-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropānocarboxilato	84	1,5500	(Encontrado) 75,88 7,34 (Calculado) 75,76 7,42 (para C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> )	-
3,4,5,6-Tetrahidroftalimidometil-2',2',-dimetil-3',-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropānocarboxilato	88	1,5175	(Encontrado) 66,59 7,81 3,98 (Calculado) 66,46 7,53 3,88 (Para C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> N)	-

388620



388629



9	N-hidroximetil-dimetil maleimida	Anhídrido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	C
10	Alcohol 5-bencil-3-furilmetílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-etoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
11	Alcohol 5-bencil-3-furilmetílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2-propargiloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
12	Alcohol 5-bencil-3-furilmetílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-aliloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
13	Alcohol 5-bencil-3-furilmetílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A

- continúa -

Dimetilmaleimidometil 2,2'-dimetil-3 (2'-metoximetil-1"-propenil)-ciclo- propano-carboxilato	85	1,5061	(Encontrado) 64,34 7,41 4,40 (Calculado) 64,46 7,51 4,18 (para C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> N)	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dime- til-3'-(2"-etoximetil-1"-propenil)- ciclopropanocarboxilato	88	1,5315	(Encontrado) 75,51 8,03 (Calculado) 75,36 7,91 (para C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> )	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil- 3'-(2"-propargiloximetil-1"-propenil)- ciclopropanocarboxilato	90	1,5322	(Encontrado) 76,84 7,16 (Calculado) 76,50 7,19 (para C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> )	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil- 3'-(2"-aliloximetil-1"-propenil)- ciclopropano-carboxilato	87	1,5317	(Encontrado) 76,37 7,88 (Calculado) 76,11 7,67 (para C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> )	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil- 3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopro- panocarboxilato	92	1,5438	(Encontrado) 75,21 7,47 (Calculado) 75,38 7,15 (para C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	-

388629

27 MAR 1957



388629

2



14	Alcohol 5-oxa-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurfurílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
15	Alcohol 4,5-trimetil-2-tenílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	B
16	Cloruro de 3-fenoxibencilo	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	D
17	N-hidroximetil-3,4,5,6-tetrahidroftalimida	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
18	N-hidroximetil-dimetil maleimida	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A

- continúa -

5-Oxa-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuril-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	88	1,5276	(Encontrado) 68,93 (Calculado) 68,65 (para C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> )	7,15 7,28	- -
4,5-Trimetilen-2-tenil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	89	1,5466	(Encontrado) 68,82 (Calculado) 68,64 (para C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S)	7,41 7,28	9,34 9,64
3-Fenoxibencil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5517	(Encontrado) 76,36 (Calculado) 76,17 (para C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	7,01 6,92	- -
3,4,5,6-Tetrahidroftalimidometil-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	92	1,5306	(Encontrado) 66,68 (Calculado) 66,83 (para C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> N)	7,22 7,01	3,71 3,90
Dimetilmaleimidometil-2',2'-dimetil-3'-(2"-vinilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	89	1,5187	(Encontrado) 64,80 (Calculado) 64,85 (para C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> N)	7,03 6,95	4,24 4,20



388629 27



19	Alcohol 5-bencil-3-furilmefílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-vinilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
20	Alcohol 5-bencil-3-furilmefílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-propargil-carbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
21	Alcohol 5-bencil-3-furilmefílico	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(ciclopentanona-2'-ilidenometil)-ciclopropanocarboxílico	A
22	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
23	2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-ol	Anhídrido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	C

- continúa -

5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-vinil carbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5434	(Encontrado) 76,41 7,10 (Calculado) 76,17 6,92 (para C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	-	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargil carbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	90	1,5455	(Encontrado) 76,58 6,80 (Calculado) 76,90 6,71 (para C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	-	-
5-Bencil-3-furilmetil-2',2'-dimetil-3'-(ciclopentanona-2"-ilidenmetil)-ciclopropanocarboxilato	86	1,5583	(Encontrado) 76,52 6,64 (Calculado) 76,17 6,92 (para C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	-	-
2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	88	1,5040	(Encontrado) 72,49 8,28 (Calculado) 72,26 8,49 (para C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> )	-	-
2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	84	1,5132	(Encontrado) 72,87 7,83 (Calculado) 72,70 7,93 (para C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	-	-



388629 27 MAR 1971



24	Piretrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
25	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-etoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
26	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-propargiloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
27	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-aliloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
28	Aletrolona	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	B

- continúa -

388629



<p>2-(2',4'-Pentadienil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2<sup>w</sup>,2<sup>w</sup>-dimetil-3<sup>u</sup>-(2<sup>m</sup>-metoximetil-1<sup>n</sup>-propenil)-ciclopropano-carboxilato</p>	<p>87</p>	<p>1,5227</p>	<p>(Encontrado) 74,06 8,39 (Calculado) 73,71 8,44 (para C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)</p>
<p>2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-etoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>88</p>	<p>1,5051</p>	<p>(Encontrado) 72,71 8,86 (Calculado) 72,80 8,73 (para C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)</p>
<p>2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargiloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>91</p>	<p>1,5068</p>	<p>(Encontrado) 74,54 7,55 (Calculado) 74,13 7,92 (para C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>)</p>
<p>2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-aliloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>86</p>	<p>1,5046</p>	<p>(Encontrado) 74,03 8,47 (Calculado) 73,71 8,44 (para C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)</p>
<p>2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>83</p>	<p>1,5010</p>	<p>(Encontrado) 72,94 8,19 (Calculado) 72,70 7,93 (para C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>)</p>

388629

27



29	2-Propargil-3-metilciclo- pent-2-eno-1-ona-4-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'- acetil-1'-propenil)-ciclopropanocar- boxílico.	A
30	Cinerolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'- acetil-1'-propenil)-ciclopropano- carboxílico	A
31	2-Propargil-3-metilciclo- pent-2-eno-1-ona-4-ol	Anhídrido 2,2-dimetil-3-(2'-etilcar- bonil-1'-propenil)-ciclopropanocar- boxílico	C
32	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-vi- nilcarbonil-1'-propenil)-ciclopro- panocarboxílico	A
33	Aletrolona	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-propargil- carbonil-1'-propenil)-ciclopropano- carboxílico	B

- continúa -

388629

27



2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	89	1,5132	(Encontrado)	73,42	7,26	-
			(Calculado)	73,15	7,37	-
(para C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> )						
2-(2'-Butenil)-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2",2"-dimetil-3"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	88	1,5155	(Encontrado)	73,55	8,38	-
			(Calculado)	73,23	8,19	-
(para C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> )						
2-Propargil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-etilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	83	1,5074	(Encontrado)	73,72	7,67	-
			(Calculado)	73,66	7,65	-
(para C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )						
2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-vinilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5007	(Encontrado)	74,08	7,56	-
			(Calculado)	73,66	7,65	-
(para C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )						
2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	86	1,5025	(Encontrado)	74,49	7,44	-
			(Calculado)	74,55	7,39	-
(para C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )						

388629

27 MAR 1977



34	Aletrolona	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-ciclopentanona-2'-ilidenometil)-ciclopropanocarboxílico	A
35	3-Cloro-4-fenil-2-buteno	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
36	3-Cloro-4-(2'-tifenil)-2-buten-1-ol	Anhídrido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	C
37	3-Cloro-4-(2'-furfil)-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
38	3-Cloro-4-(p-metilfenil)-2-buten-1-ol	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	B

- continúa -



2-Alil-3-metilciclopent-2-eno-1-ona-4-il-2',2'-dimetil-3'-(ciclopentanona-2"-ilidenmetil)-ciclopropanocarboxilato	92	1,5303	(Encontrado) 74,10 7,81 - - (Calculado) 73,66 7,65 - - (para C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> )	C H Cl S
3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5245	(Encontrado) 69,43 7,57 9,72 - (Calculado) 69,50 7,50 9,77 - (para C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> Cl)	C H Cl S
3-Cloro-4-(2'-tienil)-2-butenol-1-il-2",2"-dimetil-3"--(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	84	1,5362	(Encontrado) 61,90 6,85 9,59 8,81 (Calculado) 61,86 6,83 9,61 8,69 (para C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> ClS)	C H Cl S
3-Cloro-4-(2'-furil)-2-butenol-1-il-2",2"-dimetil-3"--(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	90	1,5072	(Encontrado) 64,66 7,30 9,89 - (Calculado) 64,67 7,14 10,05 - (para C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> Cl)	C H Cl S
3-Cloro-4-(p-metilfenil)-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	85	1,5215	(Encontrado) 70,27 7,68 9,37 - (Calculado) 70,10 7,76 9,41 - (para C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> Cl)	C H Cl S

388629

21

MAR



39	1,3-Dicloro-4-(o-metilfenil)- 2-buteno	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	D
40	3-Cloro-4-(p-clorofenil)-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
41	3-Cloro-4-(m-clorofenil)-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
42	3-Cloro-4-(p-metoxifenil)-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
43	3-Cloro-4-(5'-metil-2'-tifenil)-2-buten-1-ol	Anhídrido 2,2-dimetil-3-(2'-metoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	C

- continúa -

388629



3-Cloro-4-(o-metilfenil)-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	86	1,5246	(Encontrado) 70,20 7,81 9,32 (Calculado) 70,10 7,76 9,41 (para C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> Cl)
3-Cloro-4-(p-clorofenil)-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	84	1,5286	(Encontrado) 63,34 6,50 18,02 (Calculado) 63,48 6,60 17,85 (para C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )
3-Cloro-4-(m-clorofenil)-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5273	(Encontrado) 63,45 6,81 17,95 (Calculado) 63,48 6,60 17,85 (para C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )
3-Cloro-4-(p-metoxifenil)-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	85	1,5288	(Encontrado) 67,40 7,47 8,94 (Calculado) 67,25 7,44 9,02 (para C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> Cl)
3-Cloro-4-(5'-metil-2'-tienil)-2-butenol-1-il-2",2"-dimetil-3"--(2"-metoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	85	1,5255	(Encontrado) 62,65 7,28 9,09 9,53 (Calculado) 62,73 7,11 9,26 8,37 (para C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> ClS)

388629

27



44	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-il-tosilato	2,2-dimetil-3-(2'-etoximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato sódico	E
45	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-propargloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
46	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-alloximetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
47	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
48	1,3-Dicloro-4-(2'-tienil)-2-buteno	Acido 2,2-dimetil-3-(2'-acetil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	D

- continúa -

388629

<p>3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-etoximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>83</p>	<p>1,5250</p>	<p>(Encontrado) 70,03 7,73 9,46 (Calculado) 70,10 7,76 9,41 (para C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>Cl)</p>
<p>3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargiloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>86</p>	<p>1,5257</p>	<p>(Encontrado) 71,25 7,12 9,08 (Calculado) 71,40 7,03 9,16 (para C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>Cl)</p>
<p>3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-aliloximetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>86</p>	<p>1,5253</p>	<p>(Encontrado) 71,19 7,38 9,05 (Calculado) 71,03 7,52 9,12 (para C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>Cl)</p>
<p>3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>89</p>	<p>1,5370</p>	<p>(Encontrado) 69,73 6,90 9,74 (Calculado) 69,89 6,98 9,82 (para C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>Cl)</p>
<p>3-Cloro-4-(2'-tienil)-2-butenol-1-il-2",2"-dimetil-3"--(2"-acetil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato</p>	<p>88</p>	<p>1,5495</p>	<p>(Encontrado) 62,04 6,39 9,43 8,78 (Calculado) 62,20 6,32 9,66 8,74 (para C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>ClS)</p>



49	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Etil-2,2--dimetil-3-(2'-vinilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxilato	F
50	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2'-propargilcarbonil-1'-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A
51	3-Cloro-4-fenil-2-buten-1-ol	Cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-ciclopentanona-2'-ilidenmetil)-ciclopropanocarboxílico	A

388629



3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-vinilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	86	1,5370	(Encontrado) 70,98 6,71 9,36 (Calculado) 70,86 6,76 9,51 (para C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> Cl)
3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(2"-propargilcarbonil-1"-propenil)-ciclopropanocarboxilato	87	1,5397	(Encontrado) 71,57 6,49 9,40 (Calculado) 71,77 6,55 9,21 (para C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> Cl)
3-Cloro-4-fenil-2-butenol-1-il-2',2'-dimetil-3'-(ciclopentanon-2"-ilidenometil)-ciclopropanocarboxilato	84	1,5520	(Encontrado) 71,10 6,88 9,35 (Calculado) 70,86 6,76 9,51 (para C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> Cl)

388629

27 MAY



388629



Los procedimientos para preparación de las presentes composiciones insecticidas y los efectos de las se ilustran con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos de ensayo:

5 Ejemplo 52

Se disolvió 0,1 parte de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (5), (12), (15), (17), (23) y (25) en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

10 Ejemplo 53

Se disolvieron 0,2 partes de cada uno de los presentes compuestos (3), (4), (6), (7), (9), (10), (11), (19), (20), (21), (22), (43), (44), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52), (55), (62), (63), (64), (65), (66), (67), (68), (69), (70), (72) y (81) en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de los respectivos compuestos.

15 Ejemplo 54

Una mezcla que comprendía 0,1 parte de cada uno de los presentes compuestos (1), (5), (8), (12), (13), (14), (16), (18), (20), (24), (26), (27), (28), (29), (30), (31), (32), (33), (36) y (39) y 0,3 partes de butóxido de piperonilo se disolvió en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

20 Ejemplo 55

Una mezcla que comprendía 0,1 parte de cada uno de los presentes compuestos (32), (33), (34), (35),



(37), (38), (40), (41), (42), (62), (63), (64), (77) y (78) y 0,2 partes de DDVP se disolvió en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

Ejemplo 56

5 Una mezcla que comprendía 5 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (3), (5), (6), (7), (11), (62), (63), (64), (77), (81) y (84), 15 partes de sufroxano, 10 partes de Sorpol SM-200 (marca comercial registrada de Toho Chemical Co.) y 70 partes de xileno se agito a fondo para obtener concentrados emulsificables de los compuestos res-  
10 pectivos.

Ejemplo 57

Una mezcla que comprendía 0,4 partes del presente compuesto (1), 7 partes de xileno y 7,6 partes de keroseno desodorizado se envasó en un recipiente de aerosoles. Después de adaptar una porción de válvula al recipiente, se  
15 introdujeron 85 partes de un propelente (gas de petróleo líquido) a presión a través de dicha porción de válvula en el recipiente para obtener un aerosol.

Ejemplo 58

20 Una mezcla que comprendía 0,3 partes del presente compuesto (1), 1,5 partes de butóxido de piperonilo, 6,2 partes de xileno y 7 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 57 para obtener un aerosol.

Ejemplo 59

25 Una mezcla que comprendía 0,3 partes del presente compuesto (5), 0,05 partes de Chrysron, 1,5 partes de butóxido de piperonilo, 6,15 partes de xileno y 7 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 57 para obtener un aerosol.

30 Ejemplo 60

18.3.71 Una mezcla que comprendía 0,2 partes del presente compuesto (11) o el isómero trans del presente com-

388629



puestos (63), 0,2 partes de ftaltrina, 2 partes de butóxido de piperonilo, 6 partes de xileno y 6,6 partes de keroseno desodorizado, se trató de la misma manera que en el Ejemplo 57 para obtener aerosoles de los compuestos respectivos.

5

Ejemplo 61

Una mezcla que comprendía 0,3 partes de los presentes compuestos (12) ó (44), 0,5 partes de Sumithion (marca comercial registrada de Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 7 partes de xileno y 7,2 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 57 para obtener aerosoles de los compuestos respectivos.

10

Ejemplo 62

Una mezcla que comprendía 0,4 partes del presente compuesto (1) ó el isómero trans del presente compuesto (62), 2 partes de butóxido de piperonilo, 11,6 partes de keroseno desodorizado y 1 partes de un emulsificador Atmos 300 (marca comercial registrada de Atlas Chemical Co.) se emulsionó por adición de 50 partes de agua pura. Después de ello, la mezcla emulsionada se envasó en un recipiente de aerosoles, junto con 35 partes de una mezcla 3:1 de butano desodorizado y propano desodorizado para obtener aerosoles de base acuosa de los compuestos respectivos.

15

20

25

Ejemplo 63

Una solución de 0,8 g de cada uno de los presentes compuestos (1), (5), (15) y los isómeros d-cis de los presentes compuestos (62), (68) y (77), en 20 ml de metanol se mezcló uniformemente con 99,2 g de un soporte de rollos para mosquitos (una mezcla 3:5:1 de polvo Tabu,

30

18.3.71



orujo de pelitre y harina de madera). Después de vaporizar el metanol, la mezcla se batió a fondo con 150 ml de agua, y luego se moldeó y se secó para obtener rollos para mosquitos de los compuestos respectivos.

5 Ejemplo 64

Una solución de 0,3 g de los presentes compuestos (1), (48) ó (62) y 0,3 g de aletrina en 20 ml de metanol se trató de la misma manera que en el Ejemplo 63 para obtener rollos para mosquitos.

10 Ejemplo 65

Una solución de 0,2 g de los presentes compuestos (5) ó el isómero d-trans del presente compuesto (62) y 0,1 g de aletrina en una cantidad adecuada de cloroformo se aplicó a una pieza de asbesto de 2,5cm x 1,5 cm de superficie y 0,3 mm de espesor para obtener una composición insecticida fumigante fibrosa para uso sobre una plancha caliente.

15 Como soporte fibroso, puede utilizarse, además de la pieza de asbesto, una hoja de pasta de madera o material similar que sea equivalente en efectividad a aquella.

20

Ejemplo 66

25 Una mezcla que comprendía 5 partes del presente compuesto (6), (44) ó (63), 5 partes de Toyolignina CT (marca comercial registrada de Toyo Spinning Co.) y 90 partes de arcilla GSM (nombre comercial registrado de Zieglite Mining Co.) se agitó cuidadosamente en un mortero. Seguidamente, la mezcla se batió con 10%, basado en la cantidad de dicha mezcla, de agua y se granuló por medio de un granulador, seguido por secado al aire, para ob-

30

18.3.71

388629



tener gránulos de los compuestos respectivos.

Ejemplo 67

5 A una solución de 1 parte de cada uno de los presentes compuestos (1), (9), (10), (11), (43), (44), (45), (62), (63), (64), (85) y (86) y 3 partes de butóxido de piperonilo en 20 partes de acetona se añadieron 96 partes de tierra de diatomeas de 46/47 micras. La mezcla resultante se agitó a fondo en un mortero, y luego se separó la acetona por vaporización, con lo que se obtuvieron polvos finos de los compuestos respectivos.

10

Ejemplo 68

15 Una mezcla que comprendía 20 partes del presente compuesto (1), (44) ó (62), 5 partes de 1-naftil-N-metilcarbamato y 5 partes de Sorpol SM-200 se agitó a fondo en un mortero junto con 70 partes de talco de 46/47 micras para obtener polvos humectables de los compuestos respectivos.

Ejemplo 69

20 Una mezcla que comprendía 0,2 partes de cada uno de los presentes compuestos (47), (53), (54), (56), (57), (58), (59), (60) y (61) y 1 parte de butóxido de piperonilo se disolvió en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

25

Ejemplo 70

30 Una mezcla que comprendía 10 partes de cada uno de los presentes compuestos (43), (44) y (45), 5 partes de DDVP y 10 partes de Sorpol SM-200 se agitó a fondo junto con 75 partes de xileno para obtener concentrados



emulsionables de los compuestos respectivos.

Ejemplo 71

5 Una mezcla que comprendía 0,2 partes del presente compuesto (43) , 0,2 partes de Chryson, 7 partes de xileno y 7,6 partes de keroseno desodorizado se envasó en un recipiente de aerosoles. Después de adaptar una porción de válvula al recipiente, se introdujeron 85 partes de un propelente (gas de petróleo licuado) a presión a través de dicha porción de válvula en el recipiente para obtener un aerosol.

10

Ejemplo 72

15 Una mezcla que comprendía 0,2 partes del presente compuesto (45), 0,2 partes de ftaltrina, 2 partes de butóxido de piperonilo, 11,6 partes de keroseno desodorizado y 1 parte de un emulsificador Atmos 300 se emulsionó por adición de 50 partes de agua pura. Después de ello, la mezcla emulsionada se envasó en un recipiente de aerosoles junto con 35 partes de una mezcla 3:1 de butano desodorizado y propano desodorizado para obtener un aerosol de base acuosa.

20

Ejemplo 73

25 Una solución de 1 g de cada uno de los presentes compuestos (43), (44), (47), (53), (54), (56), (57), (58), (59), (60) y (61) en 20 ml de metanol se mezcló uniformemente con 99 g de un soporte de rollos para mosquitos (una mezcla 3:5:1 de polvo Tabu, orujo de peltre y harina de madera). Después de vaporizar el metanol, la mezcla se batió a fondo con 150 ml de agua y luego se moldeó y se secó para obtener rollos para mosquitos de los compuestos respectivos.

30

18.3.71

388629



Ejemplo 74

Una solución de 0,2 g del presente compuesto (44) y 0,2 g de aletrina en una cantidad adecuada de cloroformo se trató de la misma manera que en el Ejemplo 65 para obtener una composición insecticida fumigante fibrosa para uso sobre una plancha caliente.

Ejemplo 75

Una solución de 0,2 g del presente compuesto (43) y 0,2 g de crisantemato de 5-propargilfurfurilo en una cantidad adecuada de cloroformo se trató de la misma manera que en el Ejemplo 65 para obtener una composición insecticida fumigante fibrosa para uso sobre una plancha caliente.

Ejemplo 76

0,5 partes de cada uno de los presentes compuestos (71), (73), (74), (75), (76), (77), (78), (79), (80), (82), (83), (84), (85) y (86) se disolvieron en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

Ejemplo 77

Una mezcla que comprendía 0,1 partes de cada uno de los presentes compuestos (62), (63), (64), (65), (66), (67), (68), (70), (71), (72), (73), (75), (76), (77), (78), (79), (81), (82), (83) y (85) y 0,5 partes de butóxido de piperonilo se disolvió en keroseno desodorizado para llevar la cantidad total a 100 partes, con lo que se obtuvieron pulverizaciones de aceite de los compuestos respectivos.

Ejemplo 78

Una mezcla que comprendía 0,6 partes del



presente compuesto (62), 7 partes de xileno y 7,4 partes de keroseno desodorizado se envasó en un recipiente de aerosoles. Después de adaptar una porción de válvula al recipiente, se introdujeron 85 partes de un propelente

5

(gas de petróleo licuado) a presión a través de dicha porción de válvula en el recipiente para obtener un aerosol.

Ejemplo 79

Una mezcla que comprendía 0,4 partes del presente compuesto (62), 2,0 partes de butóxido de piperonilo, 6,2 partes de xileno y 7 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 87 para obtener un aerosol.

10

Ejemplo 80

Una mezcla que comprendía 0,3 partes del presente compuesto (64), 2,0 partes de butóxido de piperonilo, 6 partes de xileno y 6,6 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 87 para obtener un aerosol.

15

Ejemplo 81

Una mezcla que comprendía 0,4 partes del presente compuesto (77), 0,5 partes de Sumithion, 7 partes de xileno y 7,1 partes de keroseno desodorizado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 87 para obtener un aerosol.

20

Los efectos insecticidas de las composiciones así obtenidas de la presente invención son como se indica en los siguientes ejemplos de ensayo.

25

Ejemplo de Ensayo 1

Se pusieron en libertad aproximadamente 50 adultos de mosquitos comunes del Norte en una cámara cú-

30

18.3.71

388629



bica de vidrio de 70 cm de lado, y 0,7 ml de cada una de las pulverizaciones de aceite obtenidas en el Ejemplo 52, y de las pulverizaciones de aceite que contenían los presentes compuestos (43), (44), (45), (46), (47),(48),  
5 (49), (50), (51), (52), (55), (62),(63) , (64), (65), (66), (67), (69),(70), (72) y (81) entre las pulverizaciones de aceite obtenidas en el Ejemplo 53 se pulverizaron sobre los mosquitos a una presión de 1,4 kg/cm<sup>2</sup> mediante el uso de un atomizador de vidrio. Como resultado, cada una de  
10 las pulverizaciones de aceite abatió más del 80% de los mosquitos en un intervalo de 10 minutos, y fue capaz de matar más del 70% de aquéllos al día siguiente.

#### Ejemplo de Ensayo 2

De acuerdo con el método de la mesa giratoria de Campbell ("Soap and Sanitary Chemicals" --"Jabón y Productos Químicos Sanitarios"--, Vol. 14, Núm. 6, página 119, 1938), se pulverizaron 5 ml de cada una de las  
15 pulverizaciones de aceite obtenidas en los Ejemplos 54, 55, 69, 76, 77 y de las pulverizaciones de aceite que contenían los presentes compuestos (3), (4), (6), (7),  
20 (9), (10), (11), (19), (20), (21) y (22) entre las pulverizaciones de aceite obtenidas en el Ejemplo 53, y un grupo de aproximadamente 100 adultos de mosca común se expuso a la niebla que se sedimentaba durante 10 minutos.  
25 Después de ello, las moscas se retiraron, se alimentaron y se dejaron en reposo, con lo que resultaron muertas más del 80% de las moscas al día siguiente.

#### Ejemplo de Ensayo 3

Cada uno de los concentrados emulsionables  
30 obtenidos en los Ejemplos 56 y 70 se diluyó con agua

18.3.71



20.000 veces, y 2 litros de la emulsión resultante se cargaron en una caja construida de poliestireno de 23 cm x 30 cm de superficie y 6 cm de profundidad. Seguidamente, se pusieron en libertad en la caja aproximadamente 100 larvas plenamente desarrolladas de mosquitos comunes del Norte, con lo que resultaron muertas más del 90% de las larvas al día siguiente.

#### Ejemplo de Ensayo 4

En un cubo de polietileno de 14 litros que contenía 10 litros de agua se puso 1 g de los gránulos obtenidos en el Ejemplo 66. Al cabo de 1 día, aproximadamente 100 larvas plenamente desarrolladas de mosquitos comunes del Norte se pusieron en libertad en el agua, y después de ello se observó el número de larvas supervivientes y el de muertas. Como resultado, más del 90% de las larvas de mosquito resultaron muertas al cabo de 24 horas.

#### Ejemplo de Ensayo 5

Los efectos insecticidas sobre adultos de mosca común de los aerosoles obtenidos en los Ejemplos 57, 58, 59, 60, 61 y 62 se ensayaron de acuerdo con el método de ensayo de aerosoles (descrito en "Soap and Chemical Specialities" -- "Jabón y Productos Químicos Especiales" -- Blue Book, 1965), utilizando una cámara de Peet Crady (170 dm<sup>3</sup>). Los resultados obtenidos fueron como se muestra en la tabla siguiente:

388629



Composición	Cantidad pulverizada (mg/m <sup>3</sup> )	Proporción de abatimiento (%)			Mortalidad (%)
		5 min.	10 min.	15 min.	
Aerosol del Ejemplo 57	109,9	42	85	98	95
" " 58	106,3	31	77	94	94
" " 59	109,9	33	79	90	82
" " 60 [conteniendo el presente compuesto (11)]	113,5	30	74	89	80
" " 60 [conteniendo un ácido d-trans de (63)]	102,9	30	74	89	80
" " 61 [conteniendo (12)]	102,9	29	79	92	90
" " 61 [conteniendo (44)]	102,9	29	65	94	85

Aerosol del Ejemplo 71		106,3	23	57	92	71
" " 78		113,5	26	54	80	68
" " 79		109,9	31	67	88	79
" " 80		106,3	33	74	90	84
" " 81		102,9	25	56	81	78
Aerosol de base acuosa del Ejemplo 62		120,5	34	82	98	98
conteniendo (1) 7						
" " 62		113,5	34	62	91	81
conteniendo un ácido d-trans de (62) 7						
" " 72		117,0	30	68	92	70



388629



Ejemplo de Ensayo 6

Aproximadamente 50 adultos de mosquito común del Norte se pusieron en libertad en una cámara de vidrio de 70 cm de lado, y se introdujo en la cámara un pequeño ventilador a motor accionado por batería (de 13 cm de diámetro de paletas), haciéndolo girar. Seguidamente, se encendieron por ambos extremos 0,5 g de cada uno de los rollos para mosquitos obtenidos en los Ejemplos 63, 64 y 73 y se introdujeron en la cámara.

Como resultado, cada uno de los rollos para mosquitos fue capaz de abatir más del 80% de los mosquitos en el intervalo de 20 minutos.

Ejemplo de Ensayo 7

Aproximadamente 50 adultos de mosca común se pusieron en libertad en una cámara de vidrio de 70 cm de lado, y se introdujo en la cámara un pequeño ventilador a motor accionado por batería (de 13 cm de diámetro de paletas), haciéndolo girar. Seguidamente, se puso sobre una plancha calentada eléctricamente la composición fumigante por calentamiento obtenida en el Ejemplo 65, 74 ó 75, y se fumigó en la cámara. Como resultado, más del 80% de las moscas habían sido abatidas al cabo de 20 minutos.

Ejemplo de Ensayo 8

Sobre el fondo de una cápsula de vidrio Petri de 14 cm de diámetro se espolvorearon  $2 \text{ g/m}^2$  de cada uno de los polvos finos obtenidos en el Ejemplo 67, y la cápsula se recubrió por su pared interior con mantequilla, dejando en la parte inferior una porción sin recubrir de aproximadamente 1 cm. de anchura. Seguidamente, un grupo de aproximadamente 10 adultos de cucaracha alemana se puso en libertad en la cápsula y se puso en contacto con el polvo

388629



27 MAR 1971

5 fino durante 30 minutos. Como resultado, cada uno de los polvos finos fue capaz de abatir más del 80% de las cucarachas, y más del 70% de las cucarachas abatidas habían muerto al tercer día a contar desde el momento de la puesta en contacto.

Ejemplo de Ensayo 9

10 100 gramos de granos de arroz sin descascari-llar se mezclaron a fondo con 100 mg de cada uno de los polvos finos obtenidos en el Ejemplo 67, y la mezcla resultante se cargó en un matraz Erlenmeyer de vidrio de 100 ml. Se pusieron en libertad en el matraz aproximadamente 50 gorgojos del arroz, y se tapó seguidamente el matraz. Como resultado, más del 80% de los gorgojos habían muerto al cabo de una semana.

15 Ejemplo de Ensayo 10

20 Plantas de arroz, que se habían sembrado 45 días antes, se cultivaron en macetas Wagner 1/50.000. Por otra parte, los concentrados emulsionables que contenían los presentes compuestos (1), (3) y (11), entre los concentrados emulsionables obtenidos en el Ejemplo 56, y el polvo humectable que contenía el presente compuesto (1) entre los polvos humectables obtenidos en el Ejemplo 68, se diluyeron individualmente con agua 200 veces. Cada una de las diluciones resultantes se pulverizó sobre las plantas de arroz en una proporción de 10 ml/maceta. Seguidamente, cada maceta se cubrió con una red de tela metálica, y aproximadamente 30 adultos de saltamontes verdes de las hojas del arroz se pusieron en libertad en el interior de la tela metálica. Como resultado, más del 80% de los saltamontes de las hojas habían muerto al día siguiente.

30  
18.3.71

388629

27 MAR 1961



Ejemplo de Ensayo 11

Plantas de arroz, que se habían sembrado 45 días antes, se cultivaron en macetas Wagner 1/50.000. Por otra parte, los concentrados emulsionables obtenidos en el ejemplo 70 y el polvo humectable que contenía el presente compuesto (44) entre los polvos humectables obtenidos en el Ejemplo 68 se diluyeron individualmente con agua 100 veces. Cada una de las diluciones resultantes se pulverizó sobre las plantas de arroz en una proporción de 10 ml/maceta. Seguidamente, cada maceta se cubrió con una red de tela metálica, y aproximadamente 30 adultos de saltamontes verdes de las hojas del arroz se pusieron en libertad en el interior de la tela metálica. Como resultado, más del 80% de los saltamontes de las hojas habían muerto al día siguiente.

Ejemplo de Ensayo 12

Sobre aproximadamente 20 plantas jóvenes de arroz, que se habían sembrado 20 días antes y que se cultivaban en macetas de flores de 9 cm de diámetro, se espolvorearon cada uno de los polvos finos que contenían los presentes compuestos (43), (44) y (45) entre los polvos finos obtenidos en el ejemplo 67, durante 4 minutos en una proporción de 300 mg/maceta mediante el empleo de un espolvoreador de campana de vidrio. Cada maceta se cubrió con una tela metálica, y aproximadamente 20 adultos de saltamontes pardos de las plantas se pusieron en libertad en el interior de la tela metálica. Como resultado, cada uno de los polvos finos había matado más del 90% de los saltamontes de las plantas al cabo de 24 horas.

Ejemplo de Ensayo 13

Plantas de arroz, que se habían sembrado 45 días



antes , se cultivaron en macetas Wagner 1/50.000. Por otra parte, los concentrados emulsionables que contenían los presentes compuestos (62), (63) y (64), entre los concentrados emulsionables obtenidos en el Ejemplo 56, y el polvo humectable que contenía el presente compuesto (44) entre los polvos humectables obtenidos en el Ejemplo 68, se diluyeron individualmente con agua 200 veces. Cada una de las diluciones resultantes se pulverizó sobre las plantas de arroz en una proporción de 10 ml/maceta. Seguidamente, cada maceta se cubrió con una tela metálica, y aproximadamente 30 adultos de saltamontes verdes de las hojas del arroz se pusieron en libertad en el interior de la tela metálica. Como resultado, más del 80% de los saltamontes de las hojas habían muerto al día siguiente.

Ejemplo de Ensayo 14

En una cápsula Petri de vidrio de 14 cm de diámetro, se pusieron en libertad 10 larvas de agrotis del tabaco de edad comprendida entre la 3ª y la 4ª muda. Por otra parte, los concentrados emulsionables que contenían los presentes compuestos (62) y (63) , entre los concentrados emulsionables obtenidos en el Ejemplo 56, se diluyeron con agua 150 veces. Seguidamente, se pulverizó sobre las larvas 1 ml de cada una de las diluciones resultantes. Después de ello, se dejó que las larvas permaneciesen en una cápsula Petri, en la que se habían puesto cebos previamente. Como resultado, el 100% de las larvas habían muerto al cabo de 2 días.

Ejemplo de Ensayo 15.

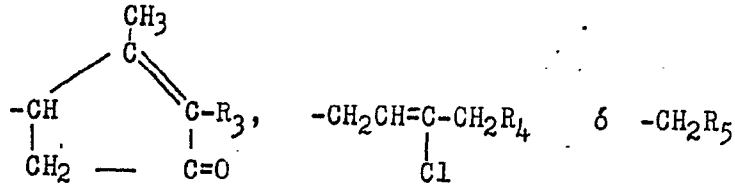
Cada uno de los concentrados emulsionables que contenían los presentes compuestos (62), (63), (64),





carbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un alquenilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ó un alqui-  
nilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, o bien R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están unidos por sus  
extremos respectivos para formar una cetona cíclica, R  
es un miembro de

5



10

15

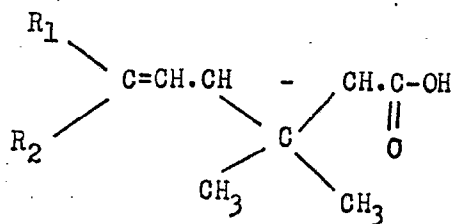
20

donde R<sub>3</sub> es un alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, un alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ó un  
alcadienilo C<sub>5</sub>, R<sub>4</sub> es un fenilo, tienilo o furilo susti-  
tuido o no sustituido (siendo el sustituyente metilo, me-  
toxi o un halógeno), y R<sub>5</sub> es un fenilo, tienilo o furilo  
sustituido o no sustituido (siendo el sustituyente un al-  
cohilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, un alcadienilo C<sub>5</sub>, un  
alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, un halógeno, bencilo, tenilo, furilmeti-  
lo, fenoxi, feniltio o un polimetileno que contiene o no  
contiene oxígeno en la cadena carbonada que tiene 3-4 áto-  
mos de carbono), o un imido de ftalimida, tioftalimida,  
di- o tetra-hidroftalimida o una maleimida sustituida  
(siendo el sustituyente un alcoholo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo), que  
comprende hacer reaccionar un compuesto representado por  
la fórmula,

R.A

25

donde R es como se ha definido arriba y A es hidroxilo, un  
átomo de halógeno o tosilo, con un ácido ciclopropano-  
carboxílico representado por la fórmula,



30

18.3.71

*amc*

388629

36



donde  $R_1$  y  $R_2$  son como se han definido arriba, o un derivado reactivo del mismo.

5 2ª.- Un procedimiento para preparar una composición insecticida, caracterizado por mezclar homogéneamente el compuesto preparado por el procedimiento de la reivindicación 1ª con al menos un vehículo sólido y, si es necesario, añadir un agente tensioactivo y, si es necesario, granular la mezcla resultante por el uso de un granulador, o por disolver el compuesto preparado por el procedimiento de la reivindicación 1ª en al menos un vehículo líquido y mezclar la solución resultante con un agente tensioactivo.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que se da a la composición la forma de pulverizaciones de aceite, concentrados emulsificables, polvos finos, polvos humectables, aerosoles, rollos para mosquitos, cebos, gránulos o fumigantes.

15 4ª.- Un procedimiento para preparar nuevos crisantematos sustituidos.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de noventa y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 JUN. 1973

Madrid,

P. A.

*Antonio de Foz*  
Antonio de Foz  
Por el autor

*mfE*

G.D.S.-  
26.6.73.