



(19) ES	(11) NUMERO	443182	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION	3-12-1.975	

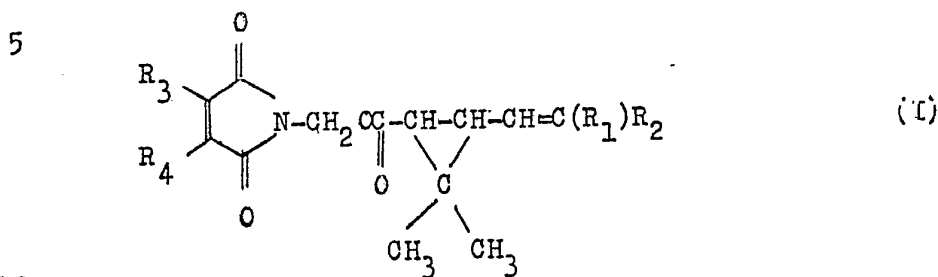
P.- 61.873

PATENTE DE INVENCION

A1151-13 SUMITOMO

(30) PRIORIDADES		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
140657/74	5-12-74	Japón
(43) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DEL ACIDO CICLO PROPANOCARBOXILICO".		
(71) SOLICITANTE		
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japón.		
(72) INVENTOR (ES)		
Isao ONO, Yoshitoshi OKUNO, Toshio NISHIOKA y Nobushige ITAYA.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

La presente invención se refiere a un nuevo éster de ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (I):



donde R_1 es un átomo de hidrógeno, grupo metilo o un átomo de flúor, cloro o bromo, R_2 es un átomo de flúor, cloro o bromo, y cada uno de R_3 y R_4 es, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo C_1-C_3 , alquenilo C_2-C_3 o alquinilo C_2-C_3 , un arilo sustituido con alcoholo o con halógeno, un grupo arilo sin sustituir o un grupo aralcoholo, que es útil como insecticida y acaricida. Un objeto de la presente invención es proporcionar, a bajo

15

20

coste, insecticidas y acaricidas que tienen poca toxicidad para los mamíferos pero tienen fuerte actividad insecticida y rápido efecto, para uso en agricultura y horticultura, así como en sanidad pública.

Entre los insecticidas, los extractos de pelitre (que contienen piretrina) y la aletrina sintética, que

25

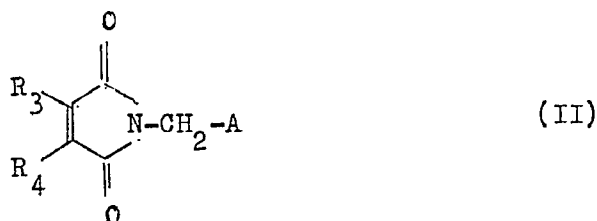
es un homólogo del ingrediente activo de dichos extractos, son conocidos y se han usado ampliamente para la represión de insectos perjudiciales, debido a su rápido efecto sobre los insectos y su poca toxicidad para los mamíferos. Sin embargo, los extractos de pelitre tienden a estar limitados en su uso debido a su coste relativamente alto, pese a la excelente utilidad.

Los autores de la presente invención sintetizaron diversos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico y ensayaron su actividad biológica. Como resultado, se halló que los presentes ésteres de fórmula (I) tienen un efecto de abatimiento y una actividad insecticida excelentes contra los insectos sanitarios, tales como moscas domésticas y similares, particularmente contra insectos dañinos para la agricultura, tales como saltamontes de la hoja del arroz verde, polillas de torso de diamante, gusanos militares, agrotis y similares, y, además, repelencia para los ácaros que son parásitos de animales y plantas. Los autores de la presente invención hallaron además que los presentes ésteres tienen poca toxicidad para mamíferos y se pueden preparar con bajo coste.

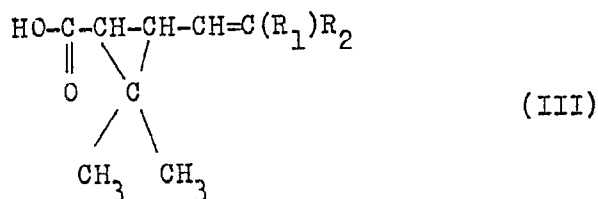
Los ésteres de la presente invención se pueden usar mucho para sanidad pública, y además tienen fuerte actividad insecticida contra insectos dañinos para cereales almacenados, agricultura y bosques, y contra ácaros que

son parásitos de animales. Por tanto, son muy útiles para reprimir estos insectos. En particular, tienen tan poca toxicidad para los mamíferos que se pueden usar para cosechas agrícolas antes de la recolección, cultivos en invernadero, horticultura doméstica y envasado de alimentos.

El nuevo éster de ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (I) se puede obtener haciendo reaccionar un alcohol, haluro o arilsulfonato de fórmula (II):



donde R_3 y R_4 son como se han definido antes, y A es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno o un grupo arilsulfoni, con un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III):



donde R_1 y R_2 son como se han definido antes, o un derivado reactivo del mismo, opcionalmente en presencia de un disolvente, coadyuvante de reacción o catalizador adecuados.

5 Los derivados reactivos del ácido ciclopropanocarboxílico antes mencionados pueden ser un haluro de ácido, anhídrido de ácido, sal de metal alcalino del mismo, sal de amina terciaria orgánica del mismo, y similares.

10 Los ésteres de fórmula (I) tienen isómeros geométricos debido a la estructura estérica del ácido carboxílico (III), e isómeros ópticos debido a los átomos de carbono asimétricos del ácido carboxílico (III), y todos esos isómeros están dentro del ámbito de la presente invención.

15 Los métodos para preparar los presentes compuestos de fórmula (I) se ilustrarán en más detalle a continuación.

20 La primera realización es un método que comprende hacer reaccionar un alcohol de fórmula (II) con un ácido carboxílico de fórmula (III) o un haluro de ácido o anhídrido de ácido del mismo.

25 Cuando se usa el propio ácido carboxílico, la reacción se efectúa bajo condiciones que promuevan la deshidratación. Así, se puede hacer reaccionar el alcohol con el ácido carboxílico a temperatura ambiente o bajo calentamiento, en un disolvente inerte adecuado, tal co

mo benceno o éter de petróleo, en presencia de un agente de deshidratación tal como dicitclohexilcarbodiimida.

5 Cuando se usa un haluro de ácido carboxílico, la reacción se efectúa suficientemente a temperatura ambiente haciendo reaccionar el alcohol con el haluro de ácido, usando como aceptor de haluro de hidrógeno, por ejemplo, una base terciaria orgánica, p.ej. piridina o trietila-
10 mina. El haluro de ácido usado en este caso se puede elegir opcionalmente dentro de la gama de la presente in vención, pero preferiblemente es un cloruro de ácido. En esta reacción es deseable la presencia de un disolvente para un transcurso suave de la reacción, y usualmente se utiliza un disolvente inerte tal como benceno, tolueno, éter de petróleo o similares.

15 Cuando se usa el anhídrido de ácido carboxílico, la reacción se puede conseguir haciendo reaccionar el alcohol con el anhídrido de ácido a temperatura ambiente, y no se requiere ningún coadyuvante de reacción concreto. En este caso son deseables el calentamiento del sistema
20 de reacción y el uso de un disolvente inerte, para el suave transcurso de la reacción, pero no son esenciales.

La segunda realización es un método para obtener un éster de la fórmula (I), usando un compuesto que se obtiene sustituyendo el grupo hidroxilo del alcohol de fórmula (II) por un átomo de halógeno. .El átomo de halóge-
25

no usado aquí es un átomo de cloro o bromo en general, pero también se pueden elegir opcionalmente otros átomos de halógeno. El ácido carboxílico de fórmula (III), que es el otro compuesto de la reacción, se usa en forma de una sal de metal alcalino o sal de base terciaria orgánica. Alternativamente, se puede añadir al sistema de reacción, junto con el ácido carboxílico, una base que pueda formar estas sales. En este caso, para el comportamiento de la reacción, es deseable usar un disolvente inerte adecuado, tal como benceno y acetona, y calentar el sistema de reacción al punto de ebullición del disolvente usado, o una temperatura inferior.

La tercera realización es un método para obtener un éster de fórmula (I) usando un compuesto que se obtiene sustituyendo el grupo hidroxilo del alcohol de fórmula (II) por un grupo arilsulfoxi. El otro compuesto y las condiciones de reacción aquí usados son los mismos que se describen en la segunda realización de la invención.

El compuesto que se obtiene sustituyendo el grupo hidroxilo del alcohol de fórmula (II) por un átomo de halógeno o un grupo arilsulfoxi se prepara fácilmente halogenando el alcohol de fórmula (II), o haciendo reaccionar el alcohol de fórmula (II) con cloruro de ácido p-toluensulfónico o similares.

Los métodos para producir los compuestos de la pre-

sente invención se ilustrarán con referencia a los siguientes ejemplos. Los ésteres de la presente invención de la tabla siguiente se produjeron por métodos normales, cada uno de ellos representado por A, B, C, D y E, como sigue.

Método A: Reacción entre un alcohol de fórmula (II) y un haluro de ácido carboxílico.

Un alcohol (0,05 moles) se disuelve en tres veces su volumen de benceno seco, y se añaden a la solución 0,075 moles de piridina. Por separado se disuelven 0,053 moles de un cloruro de ácido carboxílico en tres veces su volumen de benceno seco, y la solución resultante se añade de una vez a la primera solución. La reacción transcurre con generación de calor. La mezcla de reacción se deja reposar durante la noche en un recipiente herméticamente cerrado. Después de ello se le añade una pequeña cantidad de agua para disolver el clorhidrato de piridina depositado, y se separa la capa acuosa. La capa orgánica obtenida se lava sucesivamente con una solución acuosa de ácido clorhídrico al 5%, una solución acuosa saturada de hidrogenocarbonato sódico, y luego una solución acuosa saturada de cloruro sódico. Tras secar sobre sulfato sódico anhidro, el benceno se elimina bajo presión reducida, y el residuo obtenido se purifica por cromatografía sobre gel de sílice, para obtener el éster buscado.

Método B: Reacción de deshidratación entre un alcohol de fórmula (II) y un ácido carboxílico de la fórmula (III).

5 Un alcohol (0,05 moles) y un ácido carboxílico (0,05 moles) se disuelven en tres veces su volumen de benceno. Se añaden a la solución 0,08 moles de dicitclohexilcarbodiimida, y se deja reposar la mezcla durante la noche en un recipiente herméticamente cerrado, y luego se trata a reflujo durante dos horas, para completar la reacción, y se somete luego al mismo tratamiento posterior que se ha descrito en el método normalizado A, para obtener el compuesto buscado.

15 Método C: Reacción entre un alcohol de fórmula (II) y un anhídrido de ácido carboxílico.

Un alcohol (0,05 moles) se disuelve en tres veces su volumen de tolueno, y se le añaden 0,05 moles de un anhídrido de ácido carboxílico (preparado a partir del ácido carboxílico y anhídrido acético). La mezcla se hace reaccionar a 100°C durante 3 horas bajo calentamiento, y luego se enfría. La mezcla de reacción se neutraliza con una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%, a una temperatura menor que 10°C, y el ácido carboxílico resultante de la reacción se recupera como su sal sódica, de la capa acuosa. La capa orgánica se trata de la misma manera que

se ha descrito en el método normalizado A, para obtener el éster buscado.

5 Método D: Reacción entre un compuesto metílico halogenado de fórmula (II) y el ácido carboxílico de fórmula (III).

10 Un compuesto metílico halogenado (0,05 moles) y un ácido carboxílico (0,06 moles) se disuelven en tres veces su volumen de acetona. La solución resultante se mantiene a 15° a 20°C, y se añade gradualmente, gota a gota, a la solución, con agitación, una solución de 0,08 moles de trietilamina en tres veces su volumen de acetona. Una vez completada la adición gota a gota, la solución se trata a reflujo durante 2 horas para completar la reacción, y luego se enfría. El clorhidrato de trietilamina precipitado se separa por filtración, y el filtrado se destilla, para eliminar acetona bajo presión reducida. Se añade a la solución residual tres veces su volumen de benceno, y luego se trata la capa orgánica por el mismo método que se ha descrito en el método normalizado A, para obtener el éster buscado.

20

25 Método E: Reacción entre un arilsulfonato del alcohol de fórmula (II) y una sal de ácido carboxílico de fórmula (III).

Se disuelve un arilsulfonato (0,05 moles) en tres veces su volumen de acetona, y se añaden gradualmente a la solución, a temperatura ambiente, con agitación, 0,06 moles de un carboxilato sódico (que se ha preparado haciendo reaccionar cantidades equimolares del ácido carboxílico e hidróxido sódico en agua, y eliminando agua por destilación para obtener una masa seca). Tras la adición, la mezcla se trata a reflujo durante 30 minutos para completar la reacción. Tras enfriamiento, la materia sólida depositada se separa por filtración, y se destila el filtrado para eliminar acetona bajo presión reducida. El residuo se disuelve en tres veces su volumen de benceno, y luego se efectúa el mismo tratamiento posterior que se ha descrito en el método normalizado A, para obtener el compuesto buscado.

Los ésteres obtenidos según los métodos normalizados antes mencionados se muestran en la siguiente tabla, junto con los materiales de partida de los que se prepararon, lo que, sin embargo, no se ha de interpretar como limitación de los compuestos de la invención a ellos. Los símbolos (C) y (H), en la columna de análisis elemental, significan un valor calculado y valor hallado, respectivamente.

25

TABLA

Material de partida		Ester de ácido ciclopropanocarboxílico obtenido						
Ejemplo	Alcohol o su derivado	Acido ciclopropanocarboxílico o su derivado	Método de reacción	Com- pue- sto nº	Nombre	Rendi- miento (%)	Indice de refracción (n _D ²⁵)	Análisis elemental (%) C H N
5	Alcohol 2,3-di- metilmaleimido- metílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3- (2,2-diclorovi- nil)-ciclopropano- carboxílico	A	(1)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-di- clorovinil)-ciclopropano- carboxilato de 2,3-dime- tilmaleimidometilo	95	1,5261	(H)52,38 4,71 4,29 (C)52,04 4,95 4,05 como C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₂ O ₄
10	Alcohol 2,3-di- metilmaleimido- metílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3- (2-clorovinil)- ciclopropanocar- boxílico	A	(2)	2',2'-dimetil-3'-(2-clo- rovinil)-ciclopropanocar- boxilato de 2,3-dimetil- maleimidometilo	92	1,5074	(H)57,51 5,99 4,52 (C)57,78 5,82 4,49 como C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₄
15	Alcohol 2-metil- 3-etilmaleimidomé- tílico	Acido 2,2-dime- til-3-(2,2-di- clorovinil)-ci- clopropanocar- boxílico	B	(3)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-di- clorovinil)-ciclopropano- carboxilato de 2-metil-3- etilmaleimidometilo	71	1,5278	(H)53,73 5,00 4,01 (C)53,35 5,32 3,89 como C ₁₆ H ₁₉ Cl ₂ N ₂ O ₄
20	Fosfato de 2,3-dimetilma- leimidometilo	2,2-dimetil-3- (2-cloro-1-pro- penil)-ciclopro- panocarboxilato sódico	E	(4)	2',2'-dimetil-3'-(2-clo- ro-1-propenil)-ciclopro- panocarboxilato de 2,3- dimetilmaleimidometilo	79	1,5162	(H)59,74 6,45 4,22 (C)59,82 6,20 4,10 como C ₁₆ H ₂₀ ClNO ₄
25	Alcohol 2,3-di- etilmaleimido- metílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3- (2,2-difluorovi- nil)-ciclopropano- carboxílico	A	(5)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-di- fluorovinil)-ciclopropano- carboxilato de 2,3-die- tilmaleimidometilo	90	1,5029	(H)59,74 6,45 4,22 (C)59,82 6,20 4,10 como C ₁₇ H ₂₁ F ₂ N ₂ O ₄

- Continúa -

POOR
QUALITY

TABLA

Material de partida

5	Ejemplo	Alcohol o su derivado	Acido ciclopropano carboxílico o su derivado	Método de reacción	Com- pues- to nº
	1	Alcohol 2,3-dimetilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(1)
10	2	Alcohol 2,3-dimetilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(2)
15	3	Alcohol 2-metil-3-etilmaleimidometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	B	(3)
	4	Tosilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	2,2-dimetil-3-(2-cloro-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato sódico	E	(4)
20	5	Alcohol 2,3-dietilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(5)
25					

Ester de ácido ciclopropanocarboxílico obtenido

Com- pues- to nº	Nombre	Rendi- miento (%)	Índice de refracción (n_D^{25})	Análisis elemental (%)		
				C	H	N
(1)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	95	1,5261	(H)52,38 (C)52,04	4,71 4,95	4,29 4,05
				como $C_{15}H_{17}Cl_2NO_4$		
(2)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	92	1,5074	(H)57,51 (C)57,78	5,99 5,82	4,52 4,49
				como $C_{15}H_{18}ClNO_4$		
(3)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-etilmaleimidometilo	71	1,5278	(H)53,73 (C)53,35	5,08 5,32	4,01 3,89
				como $C_{16}H_{19}Cl_2NO_4$		
(4)	2',2'-dimetil-3'-(2-cloro-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	79	1,5162	(H)59,74 (C)59,82	6,45 6,20	4,22 4,10
				como $C_{16}H_{20}ClNO_4$		
(5)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dietilmaleimidometilo	90	1,5029	(H)59,74 (C)59,82	6,45 6,20	4,22 4,10
				como $C_{17}H_{21}F_2NO_4$		

- Continúa -

**POOR
QUALITY**

- Continuación -

6	Cloruro de 2,3-dimetilmaleimídometilo	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	D	(6)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dimetilmaleimídometilo	89	1,5457	(H)41,62 4,07 3,44 (C)41,40 3,94 3,22 como C ₁₅ H ₁₇ Br ₂ NO ₄
5	Alcohol 2-metil-3-n-propilmaleimídometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(7)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-n-propilmaleimídometilo	86	1,5289	(H)54,31 5,89 3,87 (C)54,56 5,63 3,74 como C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
8	Alcohol 2-metil-3-(o,p-dimetilfenil)-maleimídometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(8)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(o,p-dimetilfenil)-maleimídometilo	89	1,5531	(H)60,41 5,60 3,46 (C)60,56 5,31 3,21 como C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄
10	Alcohol 2-metil-3-isopropilmaleimídometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	B	(9)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-isopropilmaleimídometilo	71	1,5093	(H)59,97 6,78 4,39 (C)60,09 6,53 4,12 como C ₁₇ H ₂₂ ClNO ₄
15	Alcohol 2-etil-3-n-propilmaleimídometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(10)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-etil-3-n-propilmaleimídometilo	84	1,5294	(H)55,37 6,20 3,78 (C)55,68 5,97 3,61 como C ₁₈ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄
11	Alcohol 2-metil-3-etilmaleimídometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(11)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-etilmaleimídometilo	87	1,5379	(H)51,77 5,64 3,99 (C)51,90 5,44 3,78 como C ₁₆ H ₂₀ BrNO ₄
20	Alcohol 2,2-dimetilmaleimídometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxílico	D	(12)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,2-dimetilmaleimídometilo	73	1,5396	(H)45,96 4,47 3,54 (C)46,12 4,39 3,59 como C ₁₅ H ₁₇ BrClNO ₄
25								

- Continúa -

10-12-75

- 13 -

POOR
QUALITY

- Continuación-

	6	Cloruro de 2,3-dimetilmaleimidometilo	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	D	(6)
5	7	Alcohol 2-metil-3-n-propilmaleimidometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(7)
10	8	Alcohol 2-metil-3-(o,p-dimetilfenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(8)
	9	Alcohol 2-metil-3-isopropilmaleimidometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	B	(9)
15	10	Alcohol 2-etil-3-n-propilmaleimidometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(10)
20	11	Alcohol 2-metil-3-etilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(11)
25	12	Alcohol 2,2-dimetilmaleimidometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	B	(12)

10-12-75

- 13 -

**POOR
QUALITY**

(6)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	89	1,5457	(H)41,62 4,07 3,44 (C)41,40 3,94 3,22 como C ₁₅ H ₁₇ Br ₂ NO ₄
(7)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-n-propilmaleimidometilo	86	1,5289	(H)54,31 5,89 3,87 (C)54,56 5,65 3,74 como C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
(8)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(o,p-dimetilfenil)-maleimidometilo	89	1,5531	(H)60,41 5,60 3,46 (C)60,56 5,31 3,21 como C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄
(9)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-isopropilmaleimidometilo	71	1,5093	(H)59,97 6,78 4,39 (C)60,09 6,53 4,12 como C ₁₇ H ₂₂ ClNO ₄
(10)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-etil-3-n-propilmaleimidometilo	84	1,5294	(H)55,37 6,20 3,78 (C)55,68 5,97 3,61 como C ₁₈ H ₂₃ Cl ₂ NO ₄
(11)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-etilmaleimidometilo	87	1,5379	(H)51,77 5,64 3,99 (C)51,90 5,44 3,78 como C ₁₆ H ₂₀ BrNO ₄
(12)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromo-2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2,2-dimetilmaleimidometilo	73	1,5396	(H)45,96 4,47 3,54 (C)46,12 4,39 3,59 como C ₁₅ H ₁₇ BrClNO ₄

- Continúa -

**POOR
QUALITY**

13	Alcohol 2-metil-3-etilmaleimidometilico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropanocarbóxilico	A	(13)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropanocarbóxilato de 2-metil-3-etilmaleimidometilico	84	1,5432	(H)53,25 5,81 3,71 (C)53,13 5,77 3,65 como C ₁₇ H ₂₂ BrNO ₄
5	14 Fosilato de 2-metilmaleimidometilico	(2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilato sódico	B	(14)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilato de 2-metilmaleimidometilico	77	1,5247	(H)50,59 4,92 4,09 (C)50,62 4,55 4,22 como C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ NO ₄
10	15 Alcohol maleimidometilico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarbóxilico	C	(15)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarbóxilato de maleimidometilico	87	1,5388	(H)38,55 3,49 3,48 (C)38,36 3,22 3,44 como C ₁₃ H ₁₃ Br ₂ NO ₄
15	16 Alcohol 2,3-dimetilmaleimidometilico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarbóxilico	A	(16)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarbóxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilico	83	1,5004	(H)57,70 5,54 4,66 (C)57,50 5,47 4,47 como C ₁₅ H ₁₇ F ₂ NO ₄
20	17 Alcohol 2-metil-3-fenilmaleimidometilico	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilico	B	(17)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilato de 2-metil-3-fenilmaleimidometilico	68	1,5748	(H)58,77 4,82 3,50 (C)58,84 4,69 3,43 como C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄
25	18 Alcohol 2-metil-3-alilmaleimidometilico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilico	A	(18)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarbóxilato de 2-metil-3-alilmaleimidometilico	86	1,5318	(H)54,79 5,23 3,98 (C)54,85 5,14 3,76 como C ₁₇ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄
	19 Alcohol 2-metil-3-propargilmaleimidometilico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarbóxilico	A	(19)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarbóxilato de 2-metil-3-propargilmaleimidometilico	89	1,5345	(H)44,71 3,90 2,94 (C)44,47 3,73 3,05 como C ₁₇ H ₁₇ Br ₂ NO ₄

- Continuación -

	13	Alcohol 2-metil-3-etilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A	(13)
5	14	Tosilato de 2-metilmaleimidometilo	2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato sódico	E	(14)
10	15	Alcohol maleimidometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(15)
	16	Alcohol 2,3-dimetilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(16)
15	17	Alcohol 2-metil-3-fenilmaleimidometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	B	(17)
20	18	Alcohol 2-metil-3-alilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(18)
25	19	Alcohol 2-metil-3-propargilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(19)

10-12-75

- 14 -

POOR
QUALITY

13))	2',2'-dimetil-3'-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropano-carboxilato de 2-metil-3-etilmaleimidometilo	84	1,5432	(H)53,25 5,81 3,71 (C)53,13 5,77 3,65 como $C_{17}H_{22}BrNO_4$
14)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano-carboxilato de 2-metilmaleimidometilo	77	1,5247	(H)50,59 4,82 4,09 (C)50,62 4,55 4,22 como $C_{14}H_{15}Cl_2NO_4$
15)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropano-carboxilato de maleimidometilo	87	1,5388	(H)38,55 3,49 3,48 (C)38,36 3,22 3,44 como $C_{13}H_{13}Br_2NO_4$
16)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-difluorovinil)-ciclopropano-carboxilato de 2,3-dimetilmaleimidometilo	83	1,5004	(H)57,70 5,54 4,66 (C)57,50 5,47 4,47 como $C_{15}H_{17}F_2NO_4$
17)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano-carboxilato de 2-metil-3-fenilmaleimidometilo	68	1,5748	(H)58,77 4,82 3,50 (C)58,84 4,69 3,43 como $C_{20}H_{19}Cl_2NO_4$
18)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano-carboxilato de 2-metil-3-alilmaleimidometilo	86	1,5318	(H)54,79 5,23 3,98 (C)54,85 5,14 3,76 como $C_{17}H_{19}Cl_2NO_4$
19)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropano-carboxilato de 2-metil-3-propargilmaleimidometilo	89	1,5345	(H)44,71 3,90 2,94 (C)44,47 3,73 3,65 como $C_{17}H_{17}Br_2NO_4$

- Continúa -

POOR
QUALITY

-Continuación-

20	Tosilato de 2-metil-3-(p-metilfenil)-maleimidometilo	E	(20)	2',2'-dimetil-3'-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-metilfenil)-maleimidometilo	73	1,5729	(H)59,49 5,24 3,37 (C)59,72 5,01 3,32 como C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
5	Alcohol 2-metil-3-bencilmaleimidometílico	C	(21)	2',2'-dimetil-3'-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-bencilmaleimidometilo	81	1,5676	(H)59,84 5,11 3,19 (C)59,72 5,01 3,32 como C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
10	Alcohol 2-alilmaleimidometílico	A	(22)	2',2'-dimetil-3'-pro-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2-allylmaleimidometilo	84	1,5364	(H)60,18 5,04 4,33 (C)60,44 5,97 4,15 como C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₄
15	Cloruro de 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometilo	D	(23)	2',2'-dimetil-3'-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-(m-metilfenil)-maleimidometilo	74	1,5712	(H)59,90 5,07 3,46 (C)59,72 5,01 3,32 como C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
20	Alcohol 2-metil-3-(p-clorofenil)-maleimidometílico	B	(24)	2',2'-dimetil-3'-no-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-clorofenil)-maleimidometilo	79	1,5783	(H)54,25 4,66 2,87 (C)54,04 4,53 3,00 como C ₂₁ H ₂₁ BrClNO ₄
25	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(25)	2',2'-dimetil-3'-rovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-etilfenil)-maleimidometilo	92	1,5567	(H)65,73 6,31 3,53 (C)65,75 6,02 3,49 como C ₂₂ H ₂₄ ClNO ₄
25	Alcohol 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometílico	A	(26)	2',2'-dimetil-3'-fluorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometilo	95	1,5474	(H)64,94 5,62 3,78 (C)64,77 5,44 3,60 como C ₂₁ H ₂₁ FNO ₄

10-12-75

- 15 -

- Continúa -

POOR
QUALITY

-Continuación-

	20	Tosilato de 2-metil-3-(p-metilfenil)-maleimidometilo	2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato sódico	E	(20)
5	21	Alcohol 2-metil-3-bencilmaleimidometílico	Anhídrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	((21)
10	22	Alcohol 2-alilmaleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-cloro-1-propenil)-ciclopropanocarboxílico	A	((22)
15	23	Cloruro de 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometilo	Acido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	D	((23)
20	24	Alcohol 2-metil-3-(p-clorofenil)-maleimidometílico	Acido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropanocarboxílico	B	(24)
20	25	Alcohol 2-metil-3-(p-etilfenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(25)
25	26	Alcohol 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(26)

10-12-75

- 15 -

POOR
QUALITY

(20)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-metilfenil)-maleimidometilo	73	1,5729	(H)59,49 5,24 3,37 (C)59,72 5,01 3,32 como $C_{21}H_{21}Cl_2NO_4$
(21)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-bencilmaleimidometilo	81	1,5676	(H)59,84 5,11 3,19 (C)59,72 5,01 3,32 como $C_{21}H_{21}Cl_2NO_4$
(22)	2',2'-dimetil-3'-(2-cloro-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2-alilmaleimidometilo	84	1,5364	(H)60,18 5,04 4,33 (C)60,44 5,97 4,15 como $C_{17}H_{20}ClNO_4$
(23)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometilo	74	1,5712	(H)59,90 5,07 3,46 (C)59,72 5,01 3,32 como $C_{21}H_{21}Cl_2NO_4$
(24)	2',2'-dimetil-3'-(2-bromo-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-clorofenil)-maleimidometilo	79	1,5783	(H)54,25 4,66 2,87 (C)54,04 4,53 3,00 como $C_{21}H_{21}BrClNO_4$
(25)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(p-etilfenil)-maleimidometilo	92	1,5567	(H)65,73 6,31 3,53 (C)65,75 6,02 3,49 como $C_{22}H_{24}ClNO_4$
(26)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-difluorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(m-metilfenil)-maleimidometilo	95	1,5474	(H)64,94 5,62 3,78 (C)64,77 5,44 3,60 como $C_{21}H_{21}F_2NO_4$

-Continúa -

POOR
QUALITY

-Continuación -

5	27	Alcohol 2-metil-3-(1-propenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(27)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(1-propenil)-maleimidometilo	88	1,5499	(H)44,06 4,27 3,21 (C)44,27 4,15 3,04 como C ₁₇ H ₁₉ Br ₂ N ₀₄
10	28	Alcohol 2-fenilmaleimidometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(28)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-fenilmaleimidometilo	86	1,5727	(H)58,02 4,30 3,65 (C)57,88 4,35 3,55 como C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₀₄
15	29	Alcohol 2-metil-3-(m-clorofenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(29)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(m-clorofenil)-maleimidometilo	93	1,5706	(H)58,69 4,60 3,59 (C)58,84 4,69 3,43 como C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₀₄

POOR QUALITY

-Continuación-

	27	Alcohol 2-metil-3-(1-propenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(27)	2 b c (t
5	28	Alcohol 2-fenilmaleimidometílico	Anhidrido de ácido 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico	C	(28)	2 c c l
10	29	Alcohol 2-metil-3-(m-clorofenil)-maleimidometílico	Cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico	A	(29)	2 r b (m

15

20

25

10-12-75

- 16 -

**POOR
QUALITY**

(27)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-dibromovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(1-propenil)-maleimidometilo	88	1,5499	(H)44,06 4,27 3,21 (C)44,27 4,15 3,04 como C ₁₇ H ₁₉ Br ₂ NO ₄
(28)	2',2'-dimetil-3'-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-fenilmaleimidometilo	86	1,5727	(H)58,02 4,30 3,65 (C)57,88 4,35 3,55 como C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ NO ₄
(29)	2',2'-dimetil-3'-(2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 2-metil-3-(m-clorofenil)-maleimidometilo	93	1,5706	(H)58,69 4,80 3,59 (C)58,84 4,69 3,43 como C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄

POOR
QUALITY

Para poner en evidencia más claramente los excelentes efectos de los presentes compuestos, se mostrarán a continuación los ejemplos experimentales y sus resultados.

5 Ejemplo experimental 1

Cada uno de los presentes compuestos (1) a (29), y la piretrina, se formularon respectivamente en cada una de una pulverización en aceite al 0,1%, usando queroseno desodorizado.

10 Veinte mosquitos domésticos del norte adultos (Culex pipiens pallens) por grupo, ó 20 moscas domésticas adultas (Musca domestica) por grupo, fueron liberados en una cámara de vidrio de (70 cm)³. Cada uno de los 0,7 ml de pulverizaciones en aceite obtenidas se pulverizó bajo
15 presión de 1,4 kg/cm², y se obtuvo una proporción de abatimiento tras 5 minutos. El resultado se muestra en la Tabla I.

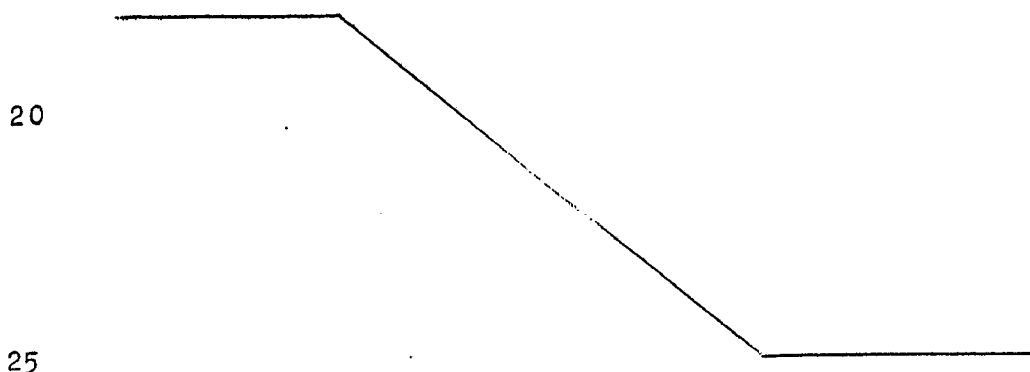


TABLA I

5	Compuesto de ensayo (pulverización en aceite al 0,1%)		Proporción de abatimiento (%) tras 5 mi nutos	
			Mosquitos domésticos del norte adultos	Moscas domésticas adultas
	Presente compuesto	(1)	100	100
10	"	(2)	100	100
	"	(3)	100	100
	"	(4)	100	100
	"	(5)	100	95
	"	(6)	100	100
15	"	(7)	95	90
	"	(8)	80	80
	"	(9)	90	90
	"	(10)	100	95
	"	(11)	95	95
20	"	(12)	100	100
	"	(13)	90	90
	"	(14)	80	75
	"	(15)	75	80
	"	(16)	100	100
25	"	(17)	80	75

Tabla I (Continuación)

	Presente compuesto	(18)	90	90
5	"	(19)	100	100
	"	(20)	80	80
	"	(21)	75	70
	"	(22)	75	70
	"	(23)	80	75
10	"	(24)	85	85
	"	(25)	70	70
	"	(26)	90	95
	"	(27)	80	75
	"	(28)	70	70
15	"	(29)	75	70
	Piretrina (testigo)		60	45

20

Ejemplo experimental 2

Cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (3), (6), (12), (19) y (28), el isómero ácido dl-trans de los compuestos (4), (16) y (23), y los siguientes compuestos
 25 testigo, se formularon respectivamente en un rollo contra

mosquitos al 0,3%.

5 Veinte mosquitos domésticos del norte adultos (Culex pipiens pallens) por grupo, ó 20 moscas domésticas adultas (Musca domestica) por grupo, se liberaron en una cámara de vidrio de (70 cm)³. Cada uno de un gramo de los rollos contra mosquitos obtenidos fué encendido por ambos extremos y puesto en el centro de la cámara. Se contó el número de insectos abatidos con el transcurso del tiempo. Este ensayo se repitió varias veces, y el valor del TA₅₀ (tiempo requerido para 50% de abatimiento) se obtuvo de los resultados del ensayo. El resultado se muestra en la Tabla 2.

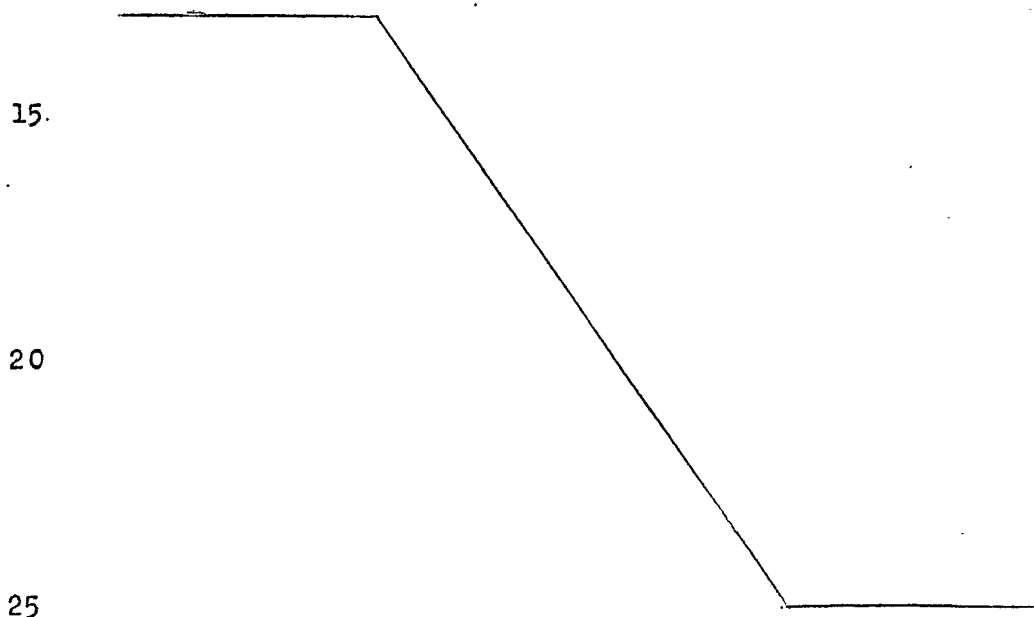


TABLA 2

Compuesto de ensayo (rollo contra mosquitos al 0,3%)		TA ₅₀ (min, seg)	Moscas domésticas adultas
5	Presente compuesto (1)	9'30"	
	" (2)	11'07"	12'15"
	" (3)	10'05"	16'21"
10	Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (4)	12'36"	13'00"
	Presente compuesto (6)	10'10"	18'25"
	" (12)	10'40"	13'14"
15	Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (16)	11'06"	13'22"
	Presente compuesto (19)	12'13"	16'40"
	Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (23)	13'00"	13'57"
	Presente compuesto (28)	12'39"	19'18"
20	Testigo (aletrina)**	14'00"	18'33"
25			> 24'

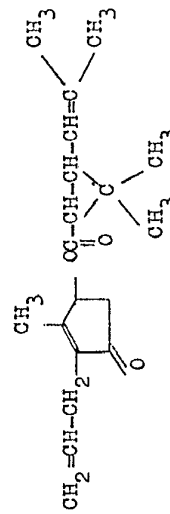
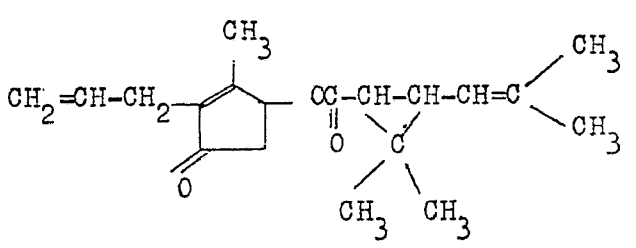


TABLA 2

5	<p>Compuesto de ensayo (rollo contra mosquitos al 0,3%)</p>	Mos
10	<p>Presente compuesto (1) " (2) " (3) Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (4) Presente compuesto (6) " (12) Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (16) Presente compuesto (19) Isómero ácido dl-trans del presente compuesto (23) Presente compuesto (28) Testigo (aletrina)^{***}</p>	
20	 <p>The image shows two chemical structures. On the left is a substituted cyclopentadiene ring with a methyl group (CH₃) at the top, a vinyl group (CH₂=CH-CH₂-) on the left, and a carbonyl group (C=O) at the bottom. On the right is a branched alkene structure: CC(=O)-CH-CH-CH=C, where the central carbon is bonded to two methyl groups (CH₃), and the terminal carbon is bonded to two methyl groups (CH₃).</p>	
25		

10-12-75

- 21

**POOR
QUALITY**

TA₅₀ (min, seg)

Mosquitos domésticos del
norte adultos

Moscas domésticas
adultas

9'30"
11'07"
10'05"
12'36"
10'10"
10'40"
11'06"
12'13"
13'00"
12'39"
14'00"

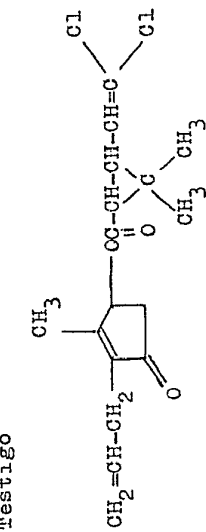
12'15"
16'21"
13'00"
18'25"
13'14"
13'22"
16'40"
13'57"
19'18"
18'33"
> 24'

- Continúa -

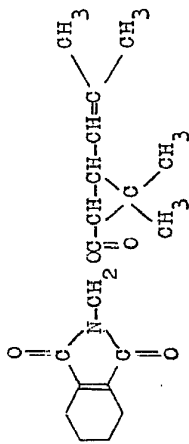
POOR
QUALITY

Continuación -

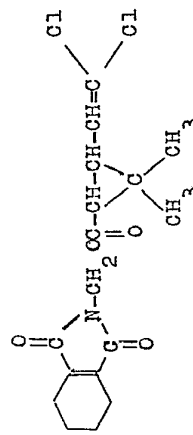
Testigo #



Testigo (tetrametrina)**



Testigo#



13'20"

22'00"

15'12"

21'06"

14'18"

20'09"

10-12-75

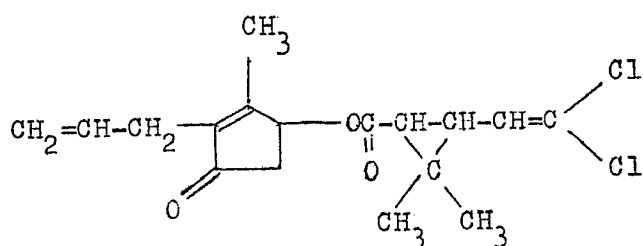
- Continúa -

POOR
QUALITY

- Continuación -

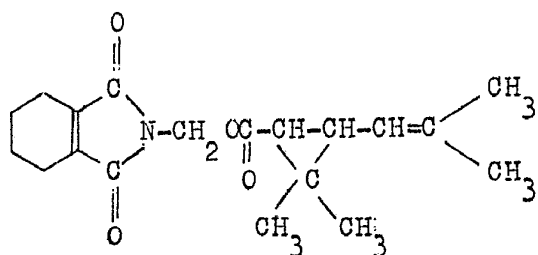
Testigo *

5



10

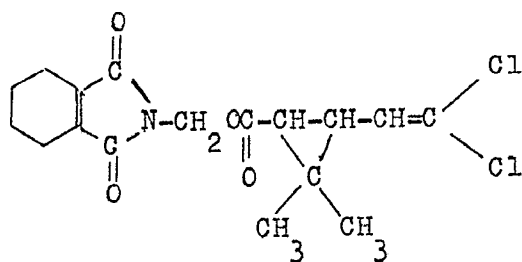
Testigo (tetrametrina)**



15

Testigo*

20



25

10-12-75

- 22 -

POOR
QUALITY

13'20"

22'00"

15'12"

21'06"

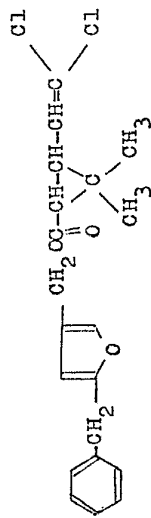
14'18"

20'09"

POOR
QUALITY

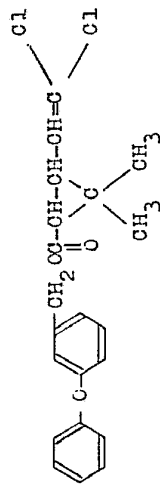
Continuación-

Testigo #



5

Testigo #



10

15

17'05"

18'30"

21'33"

> 24'

und de patente japonesa nº 47531/1974

20 Nota: # Compuestos descritos en la publicación de la solici

Compuestos disponibles en el comercio

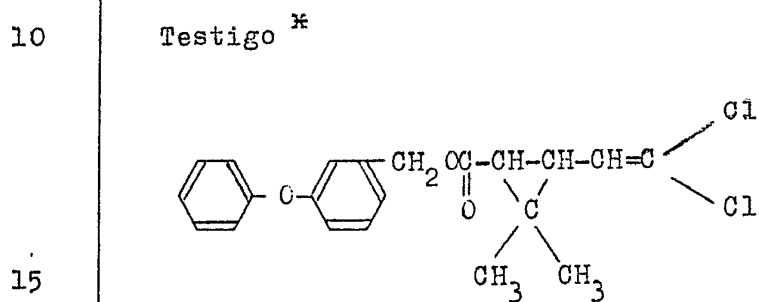
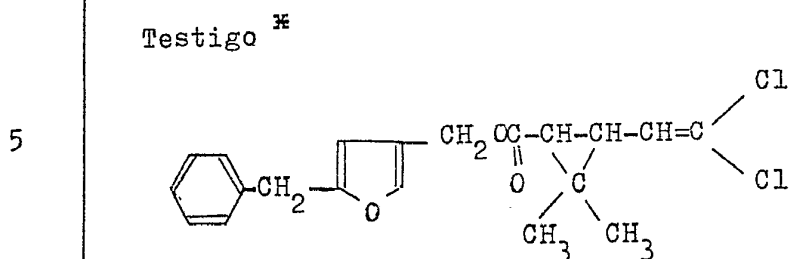
25

10-12-75

- 23 -

POOR
QUALITY

-Continuación-



20 Nota: * Compuestos descritos en la publicación de la solicitud de patentes de
*** Compuestos disponibles en el comercio

25

10-12-75

- 23 -

POOR
QUALITY

17'05"

21'33"

18'30"

> 24'

tud de patente japonesa nº 47531/1974

POOR
QUALITY

Ejemplo experimental 3

Cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (4), (6), (11), (12), (13), (16), (19), (23), (26) y (28), el isómero ácido dl-trans del compuesto (1), y los siguientes compuestos tústigo, se formularon respectivamente en una pulverización en aceite al 0,1%, usando queroseno de sodorizado.

El valor de TA_{50} (tiempo requerido para 50% de abatimiento) de cada pulverización en aceite, sobre mosquitos domésticos del norte, se obtuvo de la misma manera descrita en el Ejemplo experimental 1. Además, los insectos abatidos fueron recogidos y transferidos a otra cámara, y luego se comprobó la mortalidad tras 24 horas. El resultado se muestra en la Tabla 3.

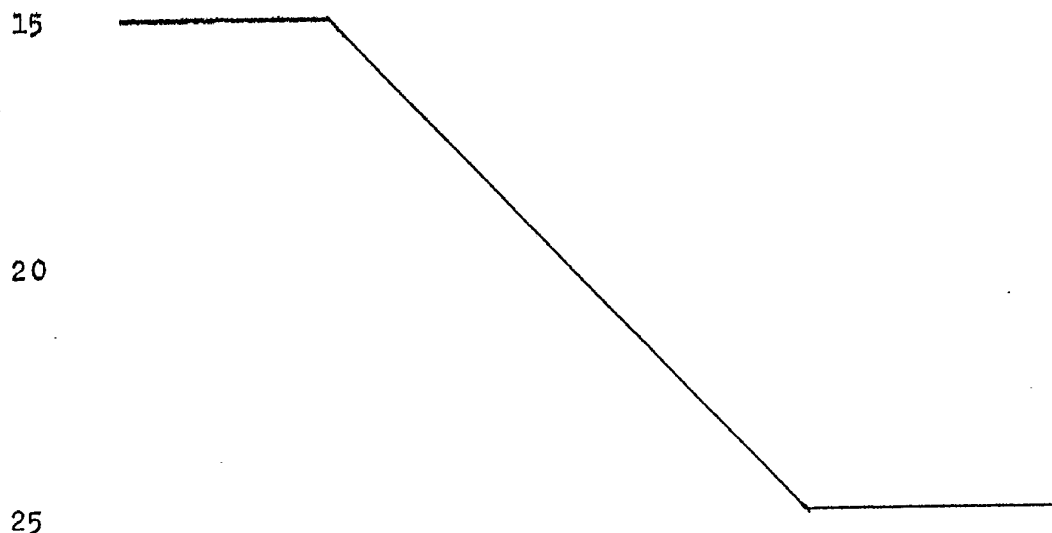
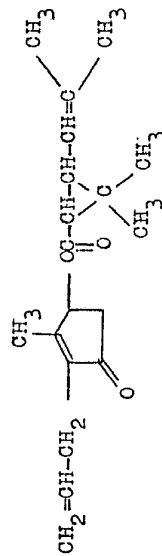


Tabla 3

5	Compuesto de ensayo (pulverización en aceite al 0,1%)	Mosquitos domésticos del norte	
		TA ₅₀ (seg)	Mortalidad tras 24 horas (%)
	Presente compuesto (1)	53"	100
	" (2)	70"	100
	" (4)	75"	100
	" (6)	74"	100
10	" (11)	78"	100
	" (12)	67"	100
	" (13)	82"	100
	" (16)	72"	100
15	" (19)	79"	100
	" (23)	105"	100
	" (26)	103"	95,0
	" (28)	126"	95,0
20	isómero ácido d-trans del presente compuesto (1)	30"	100
	Testigo (aletrina) ***	324"	65,0



POOR QUALITY

Tabla 3

Compuesto de ensayo (pulverización en aceite al 0,1%)		TA ₅₀ (s)
5	Presente compuesto (1)	53"
	" (2)	70"
	" (4)	75"
10	" (6)	74"
	" (11)	78"
	" (12)	67"
	" (13)	82"
	" (16)	72"
15	" (19)	79"
	" (23)	105"
	" (26)	103"
	" (28)	126"
	isómero ácido d-trans del presente compuesto (1)	30"
20	Testigo (aletrina) ***	324"
25		

Mosquitos domésticos del norte

TA ₅₀ (seg)	Mortalidad tras 24 horas (%)
------------------------	------------------------------

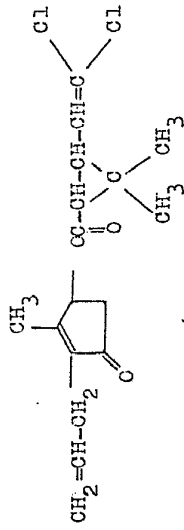
53"	100
70"	100
75"	100
74"	100
78"	100
67"	100
82"	100
72"	100
79"	100
105"	100
103"	95,0
126"	95,0
30"	100
324"	65,0

- Continúa -

POOR
QUALITY

-Continuación-

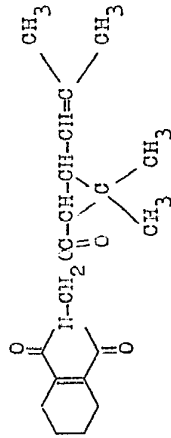
Testigo #



295"

80,0

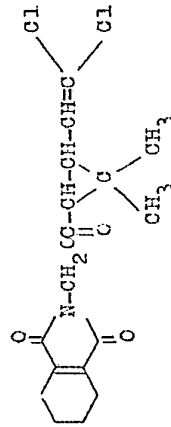
Testigo (tetrametrina)***



135"

80,0

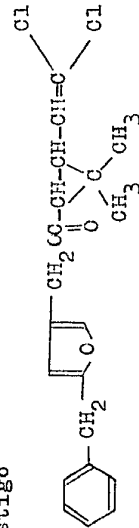
Testigo #



130"

84,2

Testigo #



256"

94,7

10-12-75

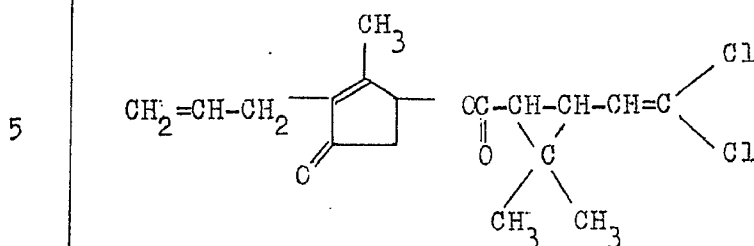
- 26 -

--Continúa--

**POOR
QUALITY**

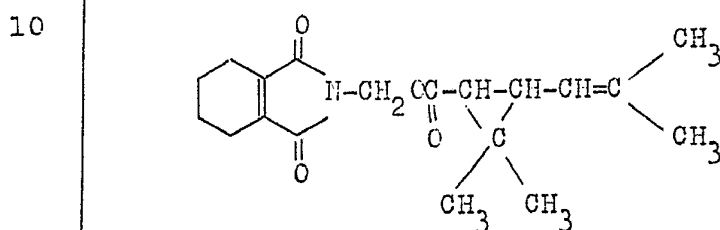
-Continuación-

Testigo *



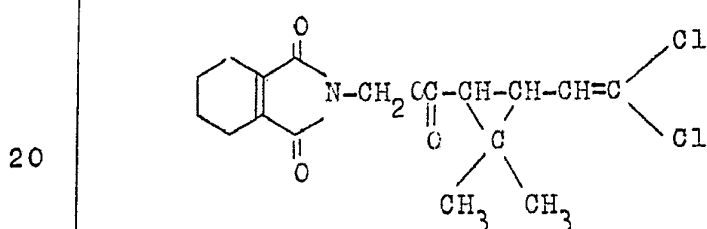
295"

Testigo (tetrametrina) ***



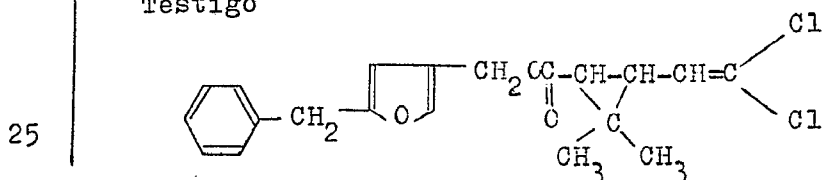
135"

Testigo *



130"

Testigo *



256"

10-12-75

- 26 -

POOR
QUALITY

295"

80,0

135"

80,0

130"

84,2

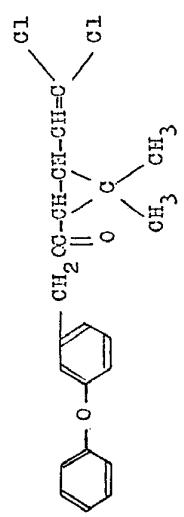
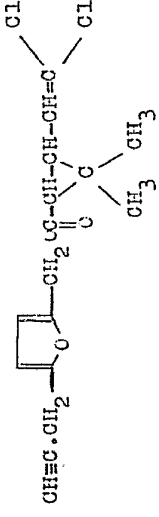
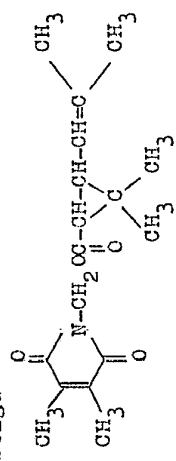
256"

94,7

-Continúa-

**POOR
QUALITY**

-Continuación-

5	<p>Testigo #</p> 	328"	93,3
10	<p>Testigo #</p> 	145"	90,0
15	<p>Testigo ##</p> 	141"	77,8
20	<p>Testigo (piretrina) ###</p>	150"	89,5

Nota: # Compuestos descritos en la publicación de la solicitud de patente japonesa nº 47531/1974

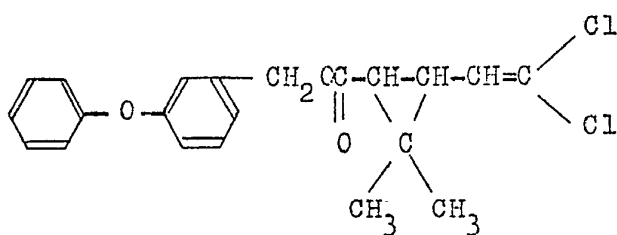
Compuestos descritos en la publicación de la patente francesa nº 434956

Compuestos disponibles en el comercio

-Continuación-

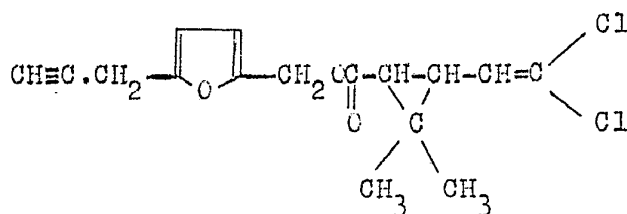
Testigo *

5



Testigo *

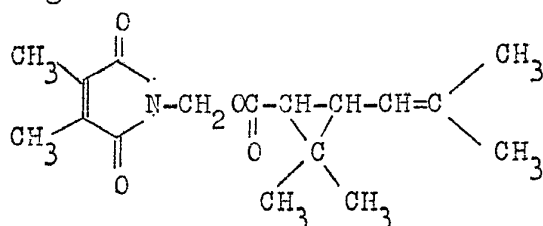
10



15

Testigo **

20



Testigo (piretrina) ****

Nota: * Compuestos descritos en la publicación de la solicitud

25 ** Compuestos descritos en la patente francesa nº 143

*** Compuestos disponibles en el comercio

10-12-75

- 27 -

POOR
QUALITY

328"	93,3
145"	90,0
141"	77,8
150"	89,5

de la solicitud de patente japonesa nº 47531/1974
 icesa nº 1434956

**POOR
 QUALITY**

Ejemplo experimental 4

Gada uno de los presentes compuestos (1), (2), (3), (5), (7), (8), (10), (12), (14), (18), (24) y (27), y los siguientes compuestos testigo, se formularon respectivamente en una pulverización en aceite al 0,025%, usando queroseno desodorizado.

Se soltaron diez cucarachas en una taza de plástico (que tenía 9,5 cm de diámetro y 4 cm de altura) y se cubrieron con una malla de nylon de 1,19 mm de abertura, y luego se puso la taza en el fondo de un cilindro de vidrio que tenía 10 cm de diámetro y 37 cm de altura. Se pulverizaron 0,5 milímetros de una formulación de pulverización en aceite, al cilindro de vidrio, a través de un atomizador a una presión de 0,6 kg/cm². Luego se cubrió inmediatamente el cilindro de vidrio con una tapa de vidrio. Se observó el número de insectos abatidos con el transcurso del tiempo. Este ensayo se repitió varias veces, y el valor de TA₅₀ (tiempo requerido para 50% de abatimiento) se obtuvo de los resultados del ensayo. El resultado se muestra en la Tabla 4.

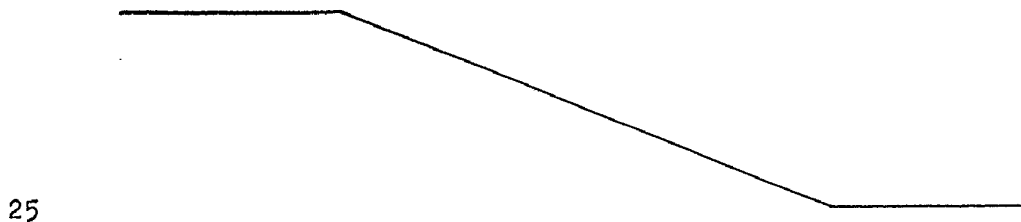
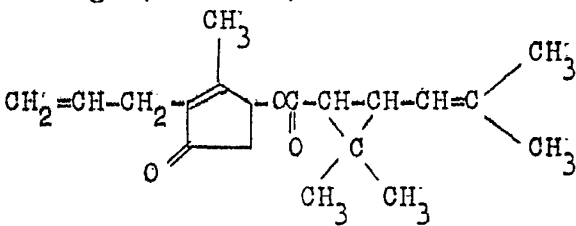
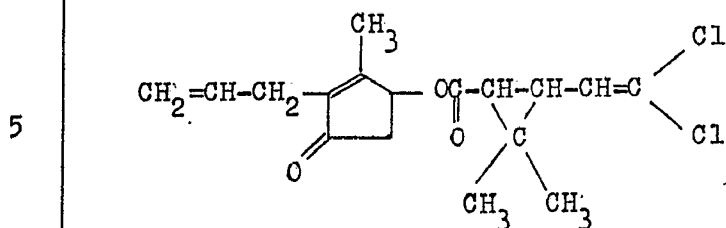


Tabla 4

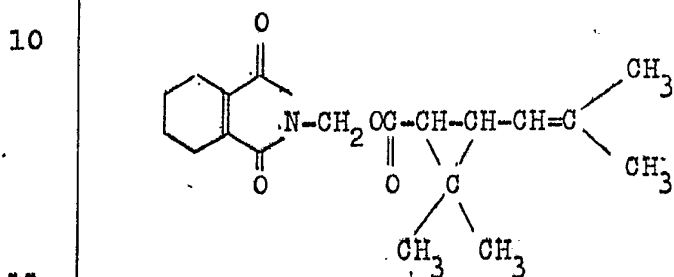
5.	Compuesto de ensayo (pulverización en aceite al 0,025%)	Cucaracha alemana
		TA ₅₀ (min, seg)
	Presente compuesto (1)	3'30"
	" (2)	4'40"
	" (3)	4'00"
10	" (5)	5'10"
	" (7)	6'30"
	" (8)	7'20"
	" (10)	5'00"
	" (12)	4'20"
15	" (14)	7'50"
	" (18)	6'40"
	" (24)	7'00"
	" (27)	8'00"
20	Testigo (aletrina) ***	> 20'
25		

- Continuación -

Testigo *

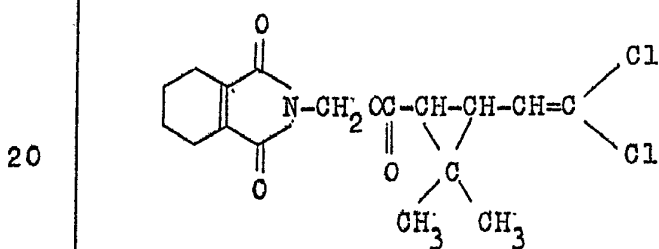


Testigo (tetrametrina) ~~XXXX~~



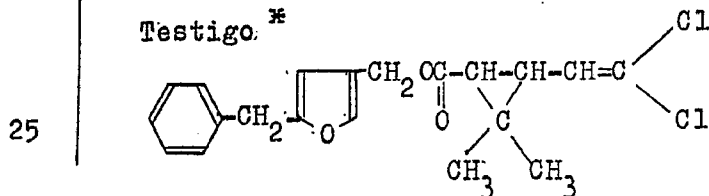
15

Testigo *



25

Testigo *



20'00"

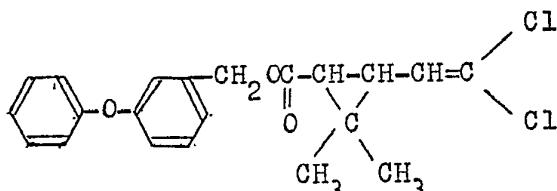
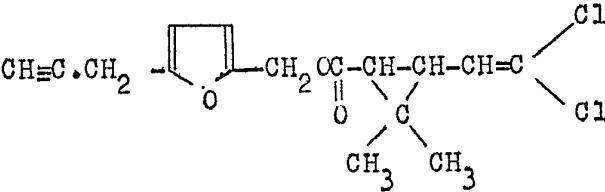
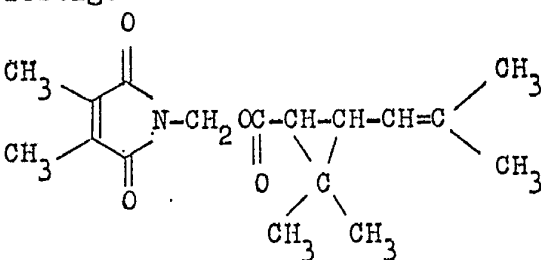
13'10"

10'20"

> 20'

- Continúa -

Continuación

5	<p>Testigo [*]</p> 	>20"
10	<p>Testigo [*]</p> 	17'40"
15	<p>Testigo ^{**}</p> 	15'20"
20	<p>Testigo (piretrina) ^{***}</p>	10'30"

25 Nota: ^{*} Compuestos descritos en la publicación de la solicitud de patente japonesa nº 47531/1974

^{**} Compuestos descritos en la patente francesa nº 1434956

^{***} Compuestos disponibles en el comercio

Estos experimentos significan que los presentes compuestos son superiores a los compuestos de control tales como aletrina, piretrina y similares. Además, debido a las características antes mencionadas, los presentes insecticidas y acaricidas se pueden usar ampliamente para abateir o matar insectos dañinos para la sanidad pública, por ejemplo moscas domésticas, mosquitos y cucarachas, e insectos dañinos para cereales almacenados, por ejemplo ácaros del grano, polilla india de la harina y gorgojos del arroz. Además, los presentes pesticidas son extremadamente eficaces para abateir y matar insectos dañinos en agricultura, horticultura y bosques, por ejemplo saltamontes de plantas, saltamontes de hoja, gusanos militares y agrotis, polilla de torso de diamante, tortorixes, áfidos, perforadores de tallo, ácaros, y polilla gigante japonesa de la seda; y piojos y ácaros parásitos de los animales. Los presentes pesticidas se pueden usar también para reprimir una amplia gama de otros insectos dañinos.

Los insecticidas y acaricidas de la presente invención no solo hacen que los insectos dañinos sean abateidos y mueran, sino que también tienen repelencia (efecto de mantener a los insectos dañinos lejos de su planta huésped). En particular, también son muy superiores en el sentido de que se pueden usar libremente, debido

a su poca toxicidad y su inocuidad para mamíferos, para cosechas agrícolas antes de la recolección, horticultura doméstica, cultivos en invernadero y envasado de alimentos.

5 En la aplicación práctica de los presentes compuestos, se pueden aplicar solos o en combinación con un soporte, para conveniencia de uso como pesticida. Los presentes compuestos se pueden formular en formas de preparación opcionales sin ninguna condición especial de tratamiento, según la formulación de pesticidas comunes.

10 Es decir, los compuestos se formulan en concentrado emulsificable, polvo humectable, polvo fino, gránulos, gránulos finos, pulverización en aceite, aerosol, fumigante de calentamiento (rollo contra mosquitos destructor eléctrico de mosquitos), agente de nebulización térmica, fumigante sin calentamiento, y cebo, por los métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, y se usan en la forma y en la combinación con soporte que sean adecuadas para el método de aplicación.

15 Además, la actividad insecticida de los presentes compuestos se puede aumentar en combinación con sinérgicos conocidos para el piretroide, tales como α -[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (denominado en lo sucesivo butóxido de piperonilo),

20 1,2-metilendioxi-4-[2-(octilsulfinil)-propil]-benceno

(denominado en lo sucesivo sulfóxido), 4-(3,4-metilendio
xifenil)-5-metil-1,3-dioxano (denominado en lo sucesivo
sulfoxano), N-(2-etilhexil)-bíciclo[2,2,1]hepta-5-en-
-2,3-dicarboximida (denominado en lo sucesivo MGK-254),
5 éter octaclorodipropílico (denominado en lo sucesivo
S-421) y acetato de isoborniltiociano (denominado en lo
sucesivo Thanite); y con sinérgicos conocidos para ale-
trina o piretrina.

En general, los compuestos del tipo crisantemato tien
10 den a ser inferiores en resistencia a luz, calor y oxidación.
Por tanto, se pueden preparar composiciones que tienen
una actividad más estable añadiendo una cantidad apropia
da de agentes estabilizadores, por ejemplo antioxidantes
o absorbedores de U.V., tales como derivados de fenol,
15 incluyendo BHT y BHA, derivados de bisfenol, derivados
de arilamina incluyendo fenil- α -naftilamina, fenil- β -
-naftilamina y productos de condensación de fenetidina
y acetona, y compuestos de benzofenona.

Adicionalmente, los presentes compuestos se pueden
20 formular en composiciones para fines múltiples, que tie
nen una actividad más superior en combinación con otros
ingredientes activos tales como aletrina, N-(crisantemo
ximetil)-3,4,5,6-tetrahidroftalimida (denominada en lo
sucesivo tetrametrina), crisantemato de 5-bencil-3-furil
25 metilo (denominado en lo sucesivo resmetrina), crisante

mato de 3-fenoxibencilo, crisantemato de 5-propargil-fur
furilo y crisantemato de 2-metil-5-propargil-3-furilmeti
lo; sus isómeros, por ejemplo sus ésteres de ácido d-trans-
y d-cis,trans-crisantémico; extractos de piretro, ésteres
5 de ácido d-trans- o d-cis,trans-crisantémico de la d-ale
trolona; otros ésteres bien conocidos de ácido ciclopro
panocarboxílico; insecticidas del tipo de cloro orgánico,
por ejemplo DDT, BHC y metoxiclor; insecticidas del tipo
de fósforo orgánico, por ejemplo O,O-dimetil-O-(3-metil-
10 -4-nitrofenil)-fosforotioato (denominado en lo sucesivo
Sumithion (marca registrada de Sumitomo Chemical Company,
Limited)), O,O-dimetil-O-4-cianofenil-fosforotioato (de
nominado en lo sucesivo Cyanox (marca registrada de Sumi
tomo Chemical Company, Limited)) y O,O-dimetil-O-(2,2-di
15 clorovinil)-fosfato (denominado en lo sucesivo DDVP); in
secticidas del tipo de carbamato, por ejemplo 1-naftil-
-N-metilcarbamato y 3,5-dimetilfenil-N-metilcarbamato
(denominado en lo sucesivo Meobal (marca registrada de
Sumitomo Chemical Company, Limited)); otros insectici-
20 das, fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas, re
guladores del crecimiento de las plantas, abonos, insec
ticidas microbianos, p.ej. B.t. y B.m.; compuestos de hor
monas de insectos; u otros productos químicos agrícolas.
Además, se puede esperar también un efecto sinérgico de-
25 bido a la combinación.

La preparación de los presentes insecticidas y acaricidas, y el efecto letal de los mismos, se ilustrarán con referencia a los siguientes ejemplos de preparación y ejemplos de aplicación.

5 Ejemplo de preparación 1

Se disuelven 0,2 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (6), (12) y (19), respectivamente, en queroseno, para llevar el peso total a 100 partes. Así se obtiene cada pulverización en aceite.

10 Ejemplo de preparación 2

Se disuelven 0,5 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (4), (6), (10), (11), (12), (16) y (23) en queroseno, para llevar el peso total a 100 partes. Así se obtiene cada pulverización en aceite. De la misma manera, 0,5 partes de cada uno del isómero ácido dl-trans de los presentes compuestos (3), (8), (13), (17) y (26) se formulan en una pulverización en aceite.

Ejemplo de preparación 3

20 A 0,1 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (6) y (12) se añaden 0,5 partes de butóxido de piperonilo y se disuelve cada uno en queroseno, para llevar el peso total a 100 partes. Así se obtiene cada pulverización en aceite. De la misma manera, 0,1 partes del isómero ácido dl-trans del presente compuesto
25 (19) se formula en una pulverización en aceite.

Ejemplo de preparación 4

A 10 partes de cada uno de los presentes compuestos (1) a (29) se añaden 20 partes de S-421, 15 partes de Sorpol SM-200 (marca registrada de Toho Kagaku Co., Ltd) y 55 partes de xileno. Cada mezcla se mezcla a fondo para preparar una solución. Así se obtiene cada concentrado emulsificable.

Ejemplo de preparación 5

A 20 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (4), (12), (16), (23) y (27) se añaden 15 partes de Sorpol SM-200 (igual que antes) y 65 partes de xileno. Cada mezcla se mezcla a fondo para preparar una solución. Así se obtiene cada concentrado emulsificable. De la misma manera, 20 partes de cada uno del isómero ácido dl-trans de los presentes compuestos (6), (18) y (26) se formula en un concentrado emulsificable.

Ejemplo de preparación 6

A 0,1 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (6) y (12) se añaden y mezclan, respectivamente, 0,2 partes de resmetrina, 7 partes de xileno y 7,7 partes de queroseno desodorizado, para preparar cada solución. Con cada solución se llena un recipiente de aerosol. Tras unir al recipiente una porción de válvula, se cargan en él 85 partes de un propulsor (p.ej. gas licuado de petróleo), a presión, a través de la válvula.

Así se obtiene cada aerosol.

Ejemplo de preparación 7

5 A 0,3 partes de cada uno de los presentes compuestos (2) y (16) se añaden y mezclan, respectivamente, 0,1 partes de isómero ácido d-trans de resmetrina, 7 partes de xileno y 7,6 partes de queroseno desodorizado, para preparar cada solución. Con cada solución se llena un recipiente de aerosol. Tras unir una porción de válvula al
10 recipiente, se cargan en él 85 partes de un propulsor (p.ej. gas de petróleo licuado), a presión, a través de la válvula. Así se obtiene cada aerosol. De la misma manera se formulan en aerosol 0,3 partes del isómero ácido dl-trans del compuesto (23).

Ejemplo de preparación 8

15 0,1 partes del presente compuesto (1), 0,2 partes del isómero ácido d-trans de resmetrina, 11,7 partes de queroseno desodorizado y 1 parte de Atmos 300 (marca registrada de Atlas Chemical Co.) se mezclan a fondo y se emulsifican por adición de 50 partes de agua pura. Luego se llena un recipiente de aerosol con la emulsión resultante y 35 partes de una mezcla 3 : 1 de butano desodorizado a propano desodorizado. Así se obtiene un aerosol a base de agua.

Ejemplo de preparación 9

25 A 0,2 partes de cada uno del isómero ácido d-trans

de los presentes compuestos (4), (6), (12), (16), (19) y (27) se añaden y mezclan, respectivamente, 0,1 partes de resmetrina, 7 partes de xileno y 7,7 partes de queroseno desodorizado, para preparar cada solución. Con cada solución se llena un recipiente de aerosol. Tras unir una porción de válvula al recipiente, se cargan en él 85 partes de un propulsor (p.ej. gas de petróleo licuado), a presión, a través de la válvula. Así se obtiene cada aerosol.

10 Ejemplo de preparación 10

A 0,3 g de cada uno del isómero ácido δ -trans de los presentes compuestos (2), (5), (14), (22) y (26) se añaden, respectivamente, 0,3 g de aletrina y 0,6 g de BHT, y cada mezcla se disuelve respectivamente en 20 ml de metanol. Cada solución se mezcla uniformemente con 98,8 g de un soporte para rollo contra mosquitos, que contiene polvo de Tabu, marca Pyrethrum y serrín en proporción de 3 : 5 : 1, y luego se evapora metanol. A cada residuo obtenido se añaden 150 ml de agua, y la mezcla se amasa a fondo, se le da forma de rollo contra mosquitos, y se seca. Así se obtiene cada rollo contra mosquitos.

Ejemplo de preparación 11

25 0,5 g de cada uno de los presentes compuestos (1), (6) y (19) se disuelven, respectivamente, en 20 ml de me

tanol. La solución se mezcla uniformemente con 99,5 g de un soporte para rollo contra mosquitos (igual que antes), y luego se evapora metanol. A cada residuo obtenido se añaden 150 ml de agua, y la mezcla se amasa a fondo, se le da forma de un rollo contra mosquitos, y se seca. Así se obtiene cada rollo contra mosquitos. Ejemplo de preparación 12

0,1 gramos de isómero ácido dl-trans de los presentes compuestos (6), 0,1 g de BHT y 0,1 g de butóxido de piperonilo se disuelven en una cantidad adecuada de cloroformo. La solución se impregna uniformemente en un papel de filtro que tiene 3,5 cm x 1,5 cm de área y 0,3 cm de espesor.

Así se obtiene un fumigante fibroso para calentamiento sobre una placa caliente. También se pueden usar como soporte fibroso materiales que tengan un efecto equivalente al de la pasta de papel tal como el papel de filtro, por ejemplo amianto. Ejemplo de preparación 13

0,02 gramos del presente compuesto (1), 0,05 g de dl-cis,trans-crisantemato de 5-propargilfurfurilo y 0,1 g de BHT se disuelven en una cantidad adecuada de cloroformo. La solución se adsorbe uniformemente en un papel de filtro que tiene 3,5 cm x 1,5 cm de área, y 0,3 cm de espesor.

Así se obtiene un fumigante fibroso para calentamiento sobre una placa caliente.

Ejemplo de preparación 14

20 partes de cada uno de los presentes compuestos
5 (3), (6), (12), (20) y (29) se mezclan a fondo, respectivamente, con 10 partes de Sumithion (igual que antes) y 5 partes de Sorpol SM-200 (igual que antes). Cada mezcla se mezcla respectivamente con 65 partes de talco de 48 micras en un mortero, con agitación a fondo. Así se
10 obtiene cada polvo humectable. De la misma manera, 20 partes de cada uno del isómero ácido dl-trans de los presentes compuestos (10), (16) y (24) se formula en un polvo humedecible.

Ejemplo de preparación 15

15 A 1 parte de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (6), (8), (10), (16), (18), (23) y (25) se añaden, respectivamente, 2 partes de l-naftil-N-metil-carbamato, y la mezcla se disuelve en 20 partes de acetona, y luego se le añaden 97 partes de tierra de diatomeas de 48 micras. Tras mezclar a fondo en un mortero,
20 con agitación, se elimina acetona por evaporación. Así se obtiene cada polvo fino.

Ejemplo de preparación 16

25 3 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (6), (10), (12), (16), (20) y (26) se mezcla a fon

do en un mortero, junto con 5 partes de Toyolignin CT (marca registrada de Toyo Spinning Co., Ltd.) y 92 partes de Arcilla GSM (marca registrada de Zieklite Mining Co., Ltd.).

5 Luego se mezcla respectivamente cada mezcla con agua en cantidad del 10%, basado en el peso de la mezcla, se granula mediante un granulador, y se seca al aire. Así se obtiene cada preparación granular. De la misma manera, 3 partes de cada uno del isómero ácido dl-

10 -trans de los presentes compuestos (7) y (19) se formula en una preparación granulada.

Ejemplo de preparación 17

4 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (4), (9), (15), (17), (21), (24) y (28) se mezclan a fondo, respectivamente, en un mortero, junto con 2 partes de Cyanox (igual que antes), 5 partes de Toyolignin

15 CT (marca registrada de Toyo Spinning Co., Ltd.) y 89 partes de Arcilla GSM (marca registrada de Zieklite Mining Co., Ltd.)

20 Luego se mezcla cada mezcla con 10% en peso de agua, basado en el peso de la mezcla, se granula mediante un granulador, y se seca al aire. Así se obtiene cada preparación granulada fina.

25 Las actividades insecticidas y acaricidas de las presentes composiciones así obtenidas son como sigue.

Ejemplo de aplicación 1

5 ml de cada una de las pulverizaciones en aceite formuladas por los Ejemplos de preparación 1, 2 y 3 se pulverizaron, según el método de la mesa giratoria de
5 Campbel (Soap and Sanitary Chemiscals (Jabón y compues-
tos químicos sanitarios), vol. 14, nº 6, 119 (1938)).
Aproximadamente 100 moscas domésticas adultas (Musca
domestica) por grupo se expusieron a la niebla descen-
dente durante 10 minutos. Al día siguiente había muer-
to más del 80% de las moscas, en cada caso.

10

Ejemplo de aplicación 2

Cada uno de los concentrados emulsificables formu-
lados según el Ejemplo de preparación 1 se diluyó, res-
pectivamente, a 10.000 veces con agua. Dos litros de
15 cada emulsión de ensayo así preparada se pusieron en
una caja de poliestireno que tenía 23 cm x 30 cm de área
y 6 cm de profundidad, y se liberaron en ella aproxima-
mente 100 larvas totalmente crecidas de mosquito domésti-
co del norte (Culex pipiens pallens). Al día siguiente
20 había muerto más del 90% de las larvas, en cada caso.

20

Ejemplo de aplicación 3

En un tiesto de Wagner 1/50.000 se sembraron plan-
tas de arroz que habían pasado 45 días tras la siembra.
Cada uno de los concentrados emulsificables formulados
25 según el Ejemplo de preparación 4 fué diluido, respecti

25

vamente, 200 veces con agua. Cada solución de ensayo así preparada se pulverizó individualmente sobre las plantas de arroz, en proporción de cantidad de 10 ml por tiesto. Cada tiesto se cubrió con tela metálica, y se liberaron en el tiesto aproximadamente 30 saltamontes verdes del arroz (Nephotettix cincticeps) adultos. Al cabo de un día había muerto más del 90% de los saltamontes, en cada caso.

Ejemplo de aplicación 4

10 Cada uno de los concentrados emulsificables formulados según el Ejemplo de preparación 4 fué diluído 200 veces con agua. Aproximadamente 10 larvas de agrotis del tabaco (Spodoptera litura) en la tercera a cuarta etapa de desarrollo fueron liberadas en una placa Petri de vidrio que tenía 14 cm de diámetro interior, y se pulverizó 1 ml de cada una de las soluciones diluídas. Después se liberaron las larvas en otra placa, en la que se había puesto alimento previamente. Al cabo de dos días había muerto más del 90% de las larvas, en cada caso.

20 Ejemplo de aplicación 5

La actividad insecticida sobre moscas domésticas adultas (Musca domestica) de cada aerosol formulado según los Ejemplos de preparación 6, 7, 8 y 9 fué ensayada por el método de ensayo de aerosol (Soap and Chemi-

25

cal Specialties, Blue Book (Jabón y especialidades químicas, Libro azul), 1965), usando una cámara de Peet Grady de (183 cm)³. Así, con cada aerosol, se abatió más del 80% de las moscas en 15 minutos tras pulverizar, y más del 70% de las moscas había muerto al día siguiente.

Ejemplo de aplicación 6

Aproximadamente 50 mosquitos domésticos del norte adultos (Culex pipiens pallens) fueron liberados en una cámara de vidrio de (70 cm)³ en la que estaba situado y accionado un pequeño ventilador eléctrico del tipo de pilas (que tenía un diámetro de pala de 13 cm). Se encendió por un extremo cada uno de 0,1 g de rollo contra mosquitos, formulados según los Ejemplos de preparación 10 y 11, y se pusieron en el centro del fondo de la cámara. Con cada rollo contra mosquitos se abatió más del 90% de los adultos dentro de 20 minutos, y más del 80% de los adultos había muerto al día siguiente.

Ejemplo de aplicación 7

Aproximadamente 50 moscas domésticas adultas (Musca domestica) fueron liberadas en una cámara de vidrio de (70 cm)³ en la que estaba situado y accionado un pequeño ventilador eléctrico del tipo de pilas (que tenía un diámetro de pala de 13 cm). Cada uno de los fumigantes formulados según los Ejemplos de preparación 12 y 13 se

puso sobre una placa caliente en la cámara, y se fumigó. Más del 90% de las moscas domésticas fué abatido dentro de 20 minutos con cada fumigante.

Ejemplo de aplicación 8

5 Aproximadamente 20 plantas de arroz fueron cultivadas hasta un estado de 3 a 4 hojas, en un tiesto para flores que tenía 10 cm de diámetro, y luego se les aplicó, mediante una mesa giratoria, una solución acuosa diluida 200 veces de cada polvo humedecible formulado según el Ejemplo de preparación 14. Tras secar al aire, cada tiesto se cubrió con una jaula de alambre, y se liberaron en ella 20 a 30 saltamontes marrones moncres adultos (Laodelphax striatellus). Se contaron los vivos y muertos tras 24 horas, y en cada caso se obtuvo una mortalidad mayor del 80%.

Ejemplo de aplicación 9

20 Una placa Petri de vidrio que tenía 14 cm de diámetro fué revestida en la pared interior con mantequilla, dejando en la parte inferior una porción sin revestir de 1 cm de anchura. Sobre el fondo de la placa se espolvorearon uniformemente cada uno de los polvos finos formulados según el Ejemplo de preparación 15, en proporción de 2 g/m².

25 Subsiguientemente se liberaron 10 cucarachas alemanas adultas (Blattella germanica) por grupo en la placa,

y se pusieron en contacto con el polvo fino durante 30 minutos. Al cabo de tres días, más del 90% de las cucarachas abatidas estaban muertas en cada caso.

Ejemplo de aplicación 10

5 Se introdujeron diez litros de agua en un cubo de polipropileno de 14 litros, y se añadió 1 g de cada una de las preparaciones granuladas formuladas según los Ejemplos de preparación 16 y 17. Al cabo de un día se liberaron en el agua aproximadamente 100 larvas de mosquito doméstico del norte (Culex pipiens pallens) total
10 mente crecidas. Se contaron las vivas y muertas, y más del 90% de las larvas murió dentro de 24 horas, en cada caso.

Ejemplo de aplicación 11

15 Se cultivaron plantas de arroz hasta la etapa de echar retoños, en un tiesto Wagner de 1/100.000, y la profundidad de agua se mantuvo a 5 cm. Se les aplicó cada una de las preparaciones granuladas formuladas según el Ejemplo de preparación 16, en proporción de 10
20 kg/10 áreas. Después se cubrió cada tiesto con una jaula de alambre, y se liberaron en ellos saltamontes marrones menores adultos (Laodelphax striatellus). Al
25 cabo de 24 horas más del 90% de los adultos había muerto, en cada caso.

Ejemplo de aplicación 12

5 Tres gramos de cada una de las pulverizaciones en
aceite formuladas según el Ejemplo de preparación 1 fue-
ron nebulizados, mediante un nebulizador contra insecto-
10 tos (Burgess Vibrocrafters Inc., América), en una cámara
de Peet Grady (igual que en el Ejemplo 5); en la que
se habían liberado previamente aproximadamente 500 mos-
cas domésticas adultas (Musca domestica). Al cabo de
30 minutos se había abatido más del 90% de los adultos,
10 en cada caso.

Ejemplo de aplicación 13

15 Hembras adultas de ácaro carmín (Tetranychus cinna-
barinus) se hicieron parásitas sobre hojas de judía de
riñón en tiestos (etapa de 2 hojas) que había pasado 9
días tras la siembra, en proporción de 10-15/hoja, y se
criaron a 27°C durante una semana, en una habitación a
temperatura constante. Luego se halló que numerosos
ácaros carmín se habían criado a diversas etapas de cre-
cimiento. En este momento, una solución acuosa diluida
20 a 200 veces, cada una de un concentrado emulsificable
formulado según el Ejemplo de preparación 5, fué pulve-
rizada en proporción de 10 ml/tiesto mediante una mesa
giratoria. Al cabo de 10 días se observó el daño a la
judía de riñón por los ácaros.

25 Como resultado, no se observó en ningún caso un

aumento del daño.

Ejemplo de aplicación 14

5 Ramas de té se pusieron en agua en un matraz Erlen
meyer, y una solución acuosa diluída a 200 veces, de ca
da uno de los concentrados emulsificables formulados se
gún el Ejemplo de preparación 5, fué pulverizada en pro
porción de 10 ml/rama, mediante una mesa giratoria.
Diez larvas del enrollador de la hoja del té (Caloptilia
theivora) se hicieron parásitas en proporción de 10 lar
10 vas/rama, y al cabo de 3 días se contó el número de ho
jas enrolladas.

Cómo resultado, no se hallaron en ningún caso hojas
enrolladas.

Ejemplo de aplicación 15

15 Hembras adultas repletas de la garrapata del toro
(Boophilus microplus), perteneciente a los ácaros pará
sitos de animales, se sumergieron en una solución acuo
sa diluída a 400 veces de cada concentrado emulsifica
ble formulado según el Ejemplo de preparación 5, y lue
20 go se observó la oviposición de los adultos sumergidos.

Como resultado, el tanto por ciento de supresión
de la oviposición en los adultos tratados fué mayor del
80% en cada caso, cuando el tanto por ciento de supre
sión de la oviposición en adultos sin tratar se tomó
25 como 0%.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el día 5 de Diciembre de 1.974, bajo el Número 140657/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

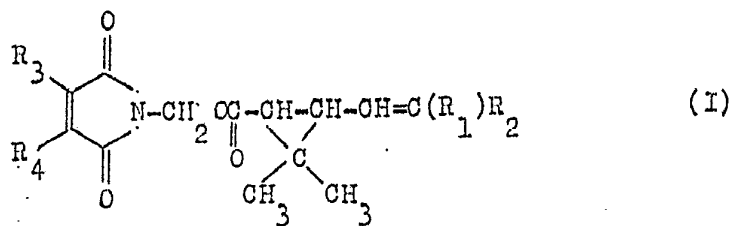
10

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

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (I):

20

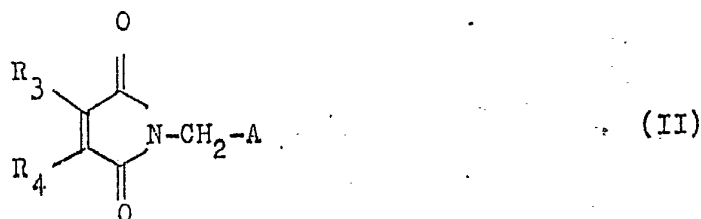


25

29-7-76

donde R_1 es un átomo de hidrógeno, grupo metilo o un átomo de fluor, cloro o bromo, R_2 es un átomo de fluor, cloro o bromo, y cada uno de R_3 y R_4 es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo C_1-C_3 , alqueno C_2-C_3 o alquino C_2-C_3 , un arilo sustituido con alcoholo o con halógeno, grupo arilo sin sustituir, o un grupo aralcoholo, que comprende hacer reaccionar un alcohol, haluro o compuesto de arilsulfonato de fórmula (II):

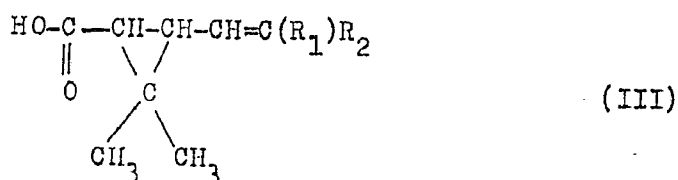
10



15

donde R_3 y R_4 tienen los mismos significados antes definidos, y A es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno o un grupo arilsulfoxi, con un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III):

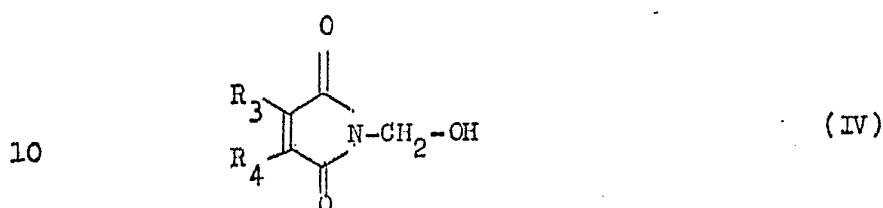
20



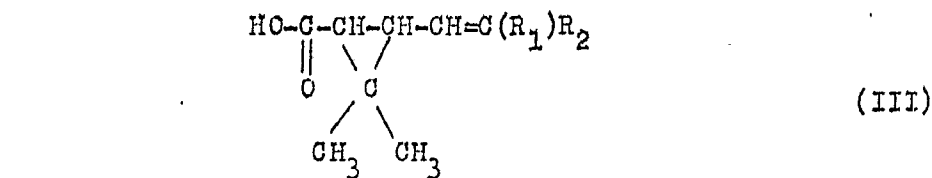
25

donde R_1 y R_2 tienen los mismos significados antes definidos, o un derivado reactivo del mismo, según un método de esterificación conocido.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha reacción de esterificación se efectúa poniendo en contacto un compuesto de alcohol de fórmula (IV):



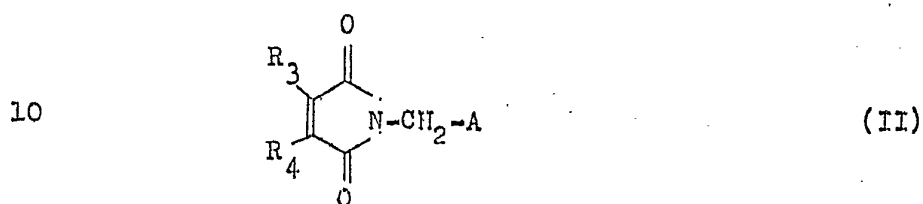
15 donde R_3 y R_4 tienen los mismos significados definidos en la reivindicación 1ª, con un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III):



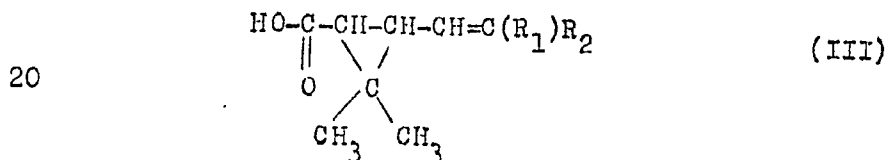
25 donde R_1 y R_2 tienen los mismos significados definidos en la reivindicación 1ª, bajo condiciones que favorezcan la deshidratación, o con un haluro de ácido de aquel ácido, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno, o con un anhídrido de ácido de aquel ácido.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a,
 donde dicha reacción de esterificación se efectúa en pre
 sencia de un disolvente inerte adecuado.

5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 donde dicha reacción de esterificación se efectúa ponien
 do en contacto un haluro o compuesto de arilsulfonato de
 fórmula (II):



15 donde R₃ y R₄ tienen los mismos significados definidos
 en la reivindicación 1^a, y A es un átomo de halógeno o
 un grupo arilsulfoxi, con una sal de metal alcalino o
 una sal de base terciaria orgánica del ácido ciclopro-
 panocarboxílico de fórmula (III):



25 donde R₁ y R₂ tienen los mismos significados definidos
 en la reivindicación 1^a, o con un ácido de la propia
 fórmula (III), en presencia de las bases que pueden for

mar una sal del ácido.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde dicha reacción de esterificación se efectúa en presencia de un disolvente inerte adecuado.

5 6ª.- Procedimiento para la preparación es éstos res del ácido ciclopropanocarboxílico.

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

10 Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

01. SET. 1976

P.A.

Alberto de Elzuru
Por el autor.
