

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

F 5 DIC. 1978

ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO	465668
FECHA DE PRESENTACION	

(10) A 1

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

RAN 6101/79

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
A 3/77	3-1-77	Austria
A 7431/77	17-10-77	Austria

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C;A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO PENTENCAR BOXILICO SUBSTITUIDOS".

(71) SOLICITANTE (S)
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)
Pavol WINTERNITZ.

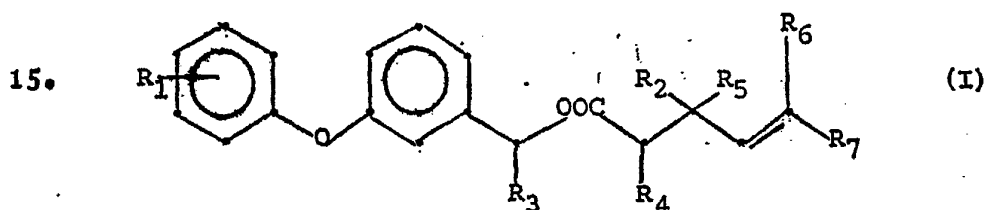
(73) TITULAR (ES)
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE S.A.

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a ésteres de ácido penten-carboxílico. Más particularmente el invento se refiere a ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos, a un procedimiento para su preparación, a las composiciones pesticidas que los contienen y a un procedimiento para la preparación de dichas composiciones. El invento se refiere también a un método para el control de plagas utilizando dichas composiciones.

10. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos proporcionados por el presente invento tienen la fórmula general siguiente:



en donde

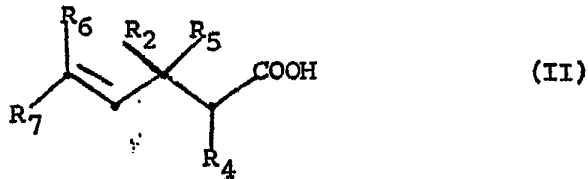
20. R_1 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
 R_2 y R_5 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de ciano, alquilo inferior o alquilo inferior,
25. R_4 representa un grupo del alquilo inferior y
 R_6 y R_7 representan, cada uno, un átomo de cloro o de bromo,

Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I son útiles como pesticidas y son especialmente apropiados para el control de

30.

insectos.

- De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento los ésteres de ácido pentencarboxílico sustituidos de la fórmula I anterior
5. se preparan haciendo reaccionar un ácido de la fórmula general



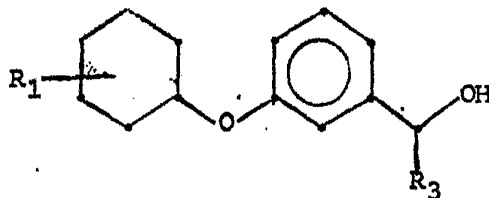
10.

en donde

R_2, R_4, R_5, R_6 y R_7 tienen el significado antes indicado,

15. a un derivado reactivo respectivo, con un alcohol de la fórmula general

20.



en donde

R_1 y R_3 tienen el significado antes indicado,

25. o con un derivado reactivo respectivo.

- Tal como se utiliza en esta descripción, el término "alquilo inferior" incluye grupos hidrocarbónicos de cadena lineal y ramificada que contienen de 1 a 6 átomos de carbono a menos que se indique expresamente
30. de otro modo. Ejemplos de estos grupos de alquilo inferior son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo,

- butilo terciario y grupos similares. El término "alquilo inferior" que contiene de 1 a 4 átomos de carbono" incluye, asimismo, grupos alquílicos de cadena lineal o ramificada. El término "alquinilo inferior" incluye
5. grupos alquínlicos de cadena lineal y ramificada que contienen hasta 6 átomos de carbono, tal como los grupos de propargilo, butinilo, isobutinilo, pentinilo y similares. El término "halógeno", significa flúor, cloro, bromo e yodo a menos que se indique expresamente de otro modo.
10. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I preferidos son aquellos en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o de flúor, R_2 y R_5 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y R_4 representa un grupo del alquilo inferior que contiene de 3 a 4 átomos de carbono.
15. Se prefieren también los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno o el grupo de ciano o etinilo. Se prefieren, especialmente, los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I en donde R_4 representa el grupo isopropílico.
20. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituido particularmente preferidos de la fórmula I son :
25. éster 3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico,
- éster alfa'-ciano-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico,
- éster alfa'-etinil-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico,
30. éster alfa'-etil-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico,

éster 3'-(4-fluoro-fenoxi)benzílico de ácido 2-isopropil-
-5,5-dicloro-4-pentenoico,

éster 3'-(3-fluoro-fenoxi)benzílico de ácido 2-isopropil-
-5,5-dicloro-4-pentenoico,

5. Éster alfa'-ciano-3'-fenoxibenzílico de ácido 2-isopropil-
-5,5-dibromo-4-pentenoico,

éster alfa'-etnil-3'-fenoxibenzílico de ácido 2-isopropil-
-5,5-dibromo-4-pentenoico, y

10. éster 3'-fenoxibenzílico de ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-
-4-pentenoico.

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

15. respectivo.

El derivado reactivo de un ácido de la fórmula II puede ser un haluro de ácido, un anhídrido de ácido, una imidazolida o un éster formado con un alcohol de bajo punto de ebullición; una sal de metal alcalino, una sal de plata o una sal formada con una amina terciaria. Los aluros o ésteres de ácido sulfónico son ejemplos de derivador reactivos de alcoholes de la fórmula III.

20. La reacción de un ácido de la fórmula II con un alcohol de la fórmula III se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte apropiado a la temperatura del ambiente o a una temperatura elevada y bajo condiciones apropiadas para la disociación del agua, por ejemplo en presencia de dicitclohexilcarbodiimida o mediante separación por destilación azeotrópica del agua formada de la mezcla reaccional catalizada. Cuando se utiliza un aluro de ácido en calidad de derivado reactivo de

25.

30.

- un ácido de la fórmula II, la reacción con un alcohol de la fórmula III se lleva a cabo a la temperatura del ambiente y en presencia de un aceptor de ácido (por ejemplo una amina terciaria tal como piridina o trietilamina). El éster correspondiente de la fórmula I se obtiene con elevado rendimiento. Los cloruros de ácido son los aluros de ácido preferidos, La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de un disolvente inerte tal como benceno, tolueno o éter de petróleo.
5. Cuando se utiliza en calidad de derivado reactivo de un ácido de la fórmula II un éster formado con un alcohol de bajo punto de ebullición (por ejemplo metanol o etanol), el éster correspondiente de la fórmula I puede prepararse con elevado rendimiento calentando el éster de material de partida con un alcohol de la fórmula III en presencia de una base, de preferencia con un alcoholato de metal alcalino correspondiente al alcohol de bajo punto de ebullición del éster utilizado, o en presencia de hidruro sódico en un disolvente inerte (por ejemplo tolueno), y separando mediante destilación fraccionada el alcohol de bajo punto de ebullición liberado durante la reacción.
10. 15. 20.

- Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I se preparan con buen rendimiento haciendo reaccionar la imidazolida de un ácido de la fórmula II con un alcoholato de metal alcalino derivado de un alcohol de la fórmula III o con un alcohol de la fórmula III junto con una cantidad catalítica de un alcoholato de metal alcalino. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano o dimetoxietano a la temperatura
25. 30.

del ambiente.

Cuando se utiliza un anhídrido de ácido como el derivado reactivo de un ácido de la fórmula II puede prepararse un éster de la fórmula I haciendo

5. reaccionar el anhídrido de ácido con un alcohol de la fórmula III a la temperatura del ambiente, o, de preferencia, a una temperatura elevada, y en presencia de un disolvente tal como tolueno o xileno. Cuando se utiliza un haluro o éster de ácido sulfónico de un alcohol de la fórmula III,
10. se emplea, por lo general un ácido de la fórmula II en forma de una sal de metal alcalino, sal de plata o una sal formada con una amina terciaria. Estas sales pueden prepararse in situ adicionando la base correspondiente a un ácido de la fórmula II. En este caso se utiliza,
15. de preferencia, un disolvente tal como benceno, acetona o dimetilformamida y la reacción se lleva a cabo, de preferencia, mientras se produce el calentamiento de la mezcla reaccional hasta el punto de ebullición o por debajo del punto de ebullición del disolvente utilizado. Los
20. haluros preferidos de los alcoholes de la fórmula III son los cloruros y bromuros.

- Se apreciará que la fórmula I anterior abarca no solo racematos, sino también isómeros ópticos debido a que está presente uno o dos o tres átomos de
25. carbono asimétricos.

Los metariales de partida de la fórmula II son nuevos y forman también parte del presente invento. Estos se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general.

30.

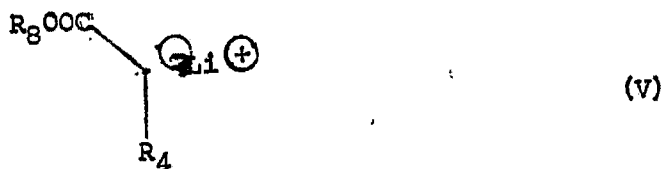


5.

en donde

R_2 , R_5 , R_6 y R_7 tienen el significado antes indicado y
 X representa un átomo de cloro o de bromo,
con un compuesto de la fórmula general

10.



en donde

15.

R_4 tiene el significado antes indicado y
 R_8 representa un grupo de alquilo inferior,
en forma de por sí conocido (R.J. Cregge, y col.,
Tetrahedron Lett., 2425-8, 1973) a una temperatura
comprendida entre -70°C y -80°C en tetrahidrofurano.

20.

Los compuestos de la fórmula IV pueden
prepararse en forma de por sí conocida haciendo reaccionar
un compuesto de la fórmula general.

25.

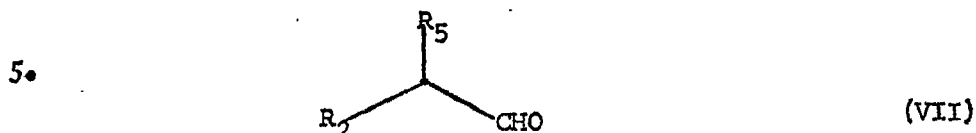


en donde

30.

R_2 , R_5 , R_6 y R_7 tienen el significado antes indicado,
con N-bromosuccinimida en tetracloruro de carbono hirviente.

Los compuestos de la fórmula VI pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un aldehído de la fórmula general



en donde

10. R_2 y R_5 tienen el significado antes indicado, con dibromometilentrifenilfosforano in situ con zinc (E. H. Cory, P.L.Fuchs, Tetrahedron Lett. 3769, 1972), o también in situ con éster dietílico de ácido litio-diclorometilfosfónico a -100°C en tetrahidrofuranó (J. Villieras, y col, Synthesis 458-61, 1975).

15. El presente invento se refiere también a composiciones pesticidas que contienen en calidad de ingrediente activo o ingredientes activos esenciales uno o más de los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I en asociación con un

20. material de vehículo compatible. Las composiciones pesticidas contienen, convenientemente, por lo menos uno de los materiales siguientes : substancias de vehículo, agentes humectantes, diluyentes o disolvente inertes.

Además el presente invento se refiere a un

25. método para proporcionar un locus sujeto o sometido a ataque por pestes libre de dicho ataque, cuyo método comprende aplicar a dicho locus una composición pesticida tal como se ha definido anteriormente. El locus puede ser, por ejemplo, plantas, animales terreno,

30. objetos y superficies.

Los ésteres de ácido pentencarboxílico

substituidos de la fórmula I son por consiguiente valiosos generalmente como pesticidas. Son particularmente valiosos como insecticidas, especialmente contra moscas, orugas, escarabajos y afidos. Son efectivos

5. como insecticidas directos y algunos de ellos tienen también una actividad sistémica. Además son valiosos para el control de pestes en animales. Así pues, por ejemplo, el éster 3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico muestra una actividad

10. del 100% en una concentración de 10^{-6} g/cm² en la prueba contra larvas de *Leptinotarsa decemlineata*, una actividad del 100% en concentración de 10^{-6} g/cm² contra larvas de *Heliothis virescens* y una actividad del 100% en concentración de 10^{-6} g/cm² contra larvas de *Adoxophyes orana*.

15. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos proporcionados por el presente invento son activos, por ejemplo, contra los insectos y representativos del orden de Acarina que se exponen a continuación:

	Diptera	<i>Aedes aegypti</i>
20.		<i>Ceratitis capitata</i>
		<i>Culex pipiens</i>
		<i>Musca domestica</i>
		<i>Anopheles stephensi</i>
	Lepidoptera	<i>Adoxophyes reticulana</i>
25.		<i>Ephesia kühniella</i>
		<i>Heliothis virescens</i>
		<i>Laspeyresia pomonella</i>
		<i>Ostrinia nubilalis</i>
		<i>Plodia interpunctella</i>
30.		<i>Spodoptera littoralis</i>
	Homoptera	<i>Aphis fabae</i>

		<i>Aphis pomi</i>
		<i>Aonidiella aurantii</i>
		<i>Quadrastpidiotus perniciosus</i>
		<i>Laodelphax striatellus</i>
5.		<i>Nephotettix virescens</i>
		<i>Coccus hesperidum</i>
		<i>Saissetia coffeae</i>
		<i>Myzus persicae</i>
		<i>Planococcus citri</i>
10.		<i>Dysaphis plantaginea</i>
	Heteroptera	<i>Dysdercus cingulatus</i>
	Aleyrodidae	<i>Trialeurodes vaporariorum</i>
	Thysanoptera	<i>Thrips tabaci</i>
	Coleoptera	<i>Anthonomus grandis</i>
15.		<i>Epilachna chrysomelina</i>
		<i>Leptinotarsa decemlineata</i>
		<i>Rhizoptertha dominica</i>
		<i>Sitophilus granarius</i>
	Orthoptera	<i>Blattella germanica</i>
20.	Arachnida	<i>Tetranychus urticae</i>
	Acarina	<i>Tetranychos cinnabarinus</i>
		<i>Panonychus ulmi</i>

25. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I son, por lo general, insolubles en agua y pueden prepararse en una forma lista para el uso según cualquier método que sea utilizado habitualmente para la formulación de compuestos acuo-insolubles.

30. Si desea, los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I pueden disolverse en un disolvente inmiscible en agua tal como, por ejemplo, un hidrocarbano de elevado punto de ebullición, que

contenga , convenientemente, emulgentes disueltos, de modo que actue como un aceite autoemulgente con la adición a agua.

5. Los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I pueden mezclarse también con un agente humectante, con o sin diluyente inerte, para formar un polvo humectable que sea soluble o dispersable en agua, o pueden mezclarse con diluyentes inertes para formar un producto sólido o pulverulento.

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

El agente humectante antes referido puede ser un compuesto aniónico tal como, por ejemplo jabones,
20. ésteres de sulfato grasos tal como sulfato dodecil-sódico, sulfato octadecil-sódico y sulfato cetil-sódico, sulfonatos graso-aromáticos tal como alquilbencen-sulfonatos o butilnaftalen-sulfonatos, sulfonatos grasos complejos tal como el producto de
25. condensación de amina de ácido oleico y N-metiltaurina o el sulfato sódico de dioctil-succinato.

El agente humectante puede ser también un agente humectante no iónico, tal como, por ejemplo, productos de condensación de ácido grasos, alcoholes
30. grasos o fenoles graso-substituidos con óxido de etileno o ésteres de ácido graso o éteres de azúcares o

alcoholes polivantes o los productos que se obtienen de éstos mediante condensación con óxido de etileno, o los productos que se conocen como copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

5. El agente humectante puede ser también un agente catiónico tal como, por ejemplo, bromuro de cetil-trimetilamonio y similares.

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

15. Las composiciones pesticidas proporcionadas con el presente invento pueden contener, en adición a uno o mas de los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I, sinérgicos y otros insecticidas activos, bactericidas y fungicidas.

20. En sus diversos campos de aplicación, los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula I pueden utilizarse en diferentes proporciones. Así pues, por ejemplo, para el tratamiento de plantas para el control de pestes los presentes ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos se utilizan, convenientemente, en una cantidad de alrededor de
25. 10-1000 g/ha y para el tratamiento de animales para el control de ectoparásitos, el animal se sumerge convenientemente en una solución que contiene de 10 a 500 ppm del éster de ácido pentencarboxílico substituido o se rocía con una solución de este tipo.

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

EJEMPLO 1

- Se mantienen en reflujo, durante dos horas, 1,05 g (0,05 mol) de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico con 3,54 g (0,03 mol) de cloruro de tionilo recién destilado en 5 cc de hexano y a continuación se evapora la mezcla hasta sequedad en vacío con la exclusión de humedad. El cloruro de ácido obtenido se disuelve en 20 cc de benceno anhidro y se enfría a 0°C. Se trata la mezcla con una solución de 1,00 g (0,005 mol) de alcohol 3-fenoxibencílico y 2,37 g (0,03 mol) de piridina anhidra en 10 cc de benceno y se agita a la temperatura del ambiente durante 30 minutos. A continuación se diluye la mezcla con 100 cc de éter y se sacude tres veces con 100 cc de agua cada vez, se seca sobre sulfato sódico y se evapora hasta sequedad bajo presión reducida. El producto bruto se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice utilizando acetato de etilo/hexano (1:3) para la elución. Se obtiene éster 3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{20} = 1,5508$.
- El ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico utilizado como material de partida se prepara como sigue:
- Se instila a 0°C, mientras se agita, una solución de butil-litio (15 cc de una solución 2-M en hexano) a una solución de 4,2 g (0,03 mol) de isopropil-ciclohexilamina en 30 cc de tetrahidrofurano anhidro. A continuación se separa por destilación unos dos tercios del disolvente a 30°C en vacío y se disuelve el residuo en 20 cc de tetrahidrofurano anhidro, se enfría a -70°C, se trata durante un período de 5 minutos con una solución de 3,90 g (0,03 mol) de éster etílico de ácido

- isovalérico en 10 cc de tetrahydrofurano y luego se agita durante 40 minutos. A continuación se instila a la misma temperatura, durante un período de 10 minutos, mientras se agita y refrigera, una solución de 5,67 g (0,03 mol) de 1,1-dicloro-3-bromo-1-propeno en 10 cc de tetrahydrofurano. Se agita la mezcla sin enfriamiento durante 30 minutos y a continuación a la temperatura del ambiente durante 30 minutos. Se separa por destilación el disolvente en vacío a unos 40°C/50 mm, se vierte el residuo sobre agua/hielo y se acidifica con ácido clorhídrico 2-N.
5. Se extrae la mezcla tres veces con 100 cc de éter cada vez, se lava el extracto etéreo con solución acuosa de cloruro sódico, se seca sobre sulfato sódico y se evapora hasta sequedad en vacío. Se fracciona el residuo.
10. Se obtiene éster etílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un líquido incoloro de punto de ebullición 118^o-120^oC/14 Torr.
- Se adicionan 2,39 g (0,01 mol) de éster etílico de ácido 2-isopropil-5,5-cicloro-4-pentenoico
20. en 70 cc de etanol y se agita a 60°C durante 16 horas con una solución de 2,4 g (0,06 mol) de hidróxido sódico en 70 cc de agua. Se separa por destilación el etanol bajo presión reducida, se trata el residuo con cloruro sódico y se extrae tres veces con 100 cc de éter cada vez. Se acidifica la fase acuosa con ácido sulfúrico diluido y se sacude tres veces con 100 cc de éter cada vez. Se lavan los extractos orgánicos hasta neutralidad, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan hasta sequedad. El ácido deseado se obtiene en forma de un aceite incoloro.
25. EJEMPLO 2
30. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando alcohol alfa-etinil-3-fenoxibencílico

como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa'-etil-
nil-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-
-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5506$.

EJEMPLO 3.

5. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando alcohol alfa-etil-3-fenoxibencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa'-etil-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5322$.

10. EJEMPLO 4

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando alcohol alfa-ciano-3-fenoxibencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa'-ciano-3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5461$.

EJEMPLO 5

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico en calidad de componente ácido. Se obtiene éster 3'-fenoxibencílico de ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5406$.

- El ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico que precede se prepara según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 a partir del éster etílico de ácido 3,3-dimetilbutírico. Se obtiene éster etílico de ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un líquido incoloro de punto de ebullición 113°-115°C/8 Torr.

EJEMPLO 6

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico como el componente ácido y alcohol alfa-etilnil-

-3-fenoxibencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa'-etinil-3'-fenoxibencílico de ácido 2-tercibutil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5435$.

5. EJEMPLO 7

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando alcohol 3-(3-fluorofenoxi)bencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster 3'-(3-fluorofenoxi)bencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5378$.

10.

EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando alcohol 3-(4-fluorofenoxi)bencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster

15. 3'-(4-fluorofenoxi)bencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5382$.

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico como el componente ácido. Se obtiene éster 3'-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5685$.

20.

El ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico que precede se prepara según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 sustituyendo el 1,1-dicloro-3-bromo-1-propeno por 1,1,3-tribromo-1-propeno. Se obtiene el éster etílico de ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico en forma de un líquido incoloro de punto de ebullición 118-120°C/0,04 Torr.

25.

30. EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento descrito en el

ejemplo 1 utilizando ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico como el componente ácido y alcohol alfa-ciano-3-fenoxibencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa-ciano-3-fenoxibencílico de ácido

5. 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5656$.

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-

10. -pentenoico como el componente ácido y alcohol alfa-etinil-3-fenoxibencílico como el componente alcohólico. Se obtiene éster alfa-etinil-3-fenoxibencílico de ácido 2-isopropil-5,5-dibromo-4-pentenoico en forma de un aceite; $n_D^{30} = 1,5682$.

15. El ejemplo que sigue ilustra una composición pesticida típica que contiene los ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos proporcionados por el presente invento;

EJEMPLO A

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

	Ester de ácido pentencarboxílico substituido de la fórmula I	500 g
25.	Producto de condensación de un alquil-fenol y óxido de etileno; dodecil-bencensulfonato cálcico	100 g
	Aceite de soja epoxidado con un contenido de oxígeno oxirano de alrededor del 6%	25 g
30.	Hidroxitolueno butilado	10 g

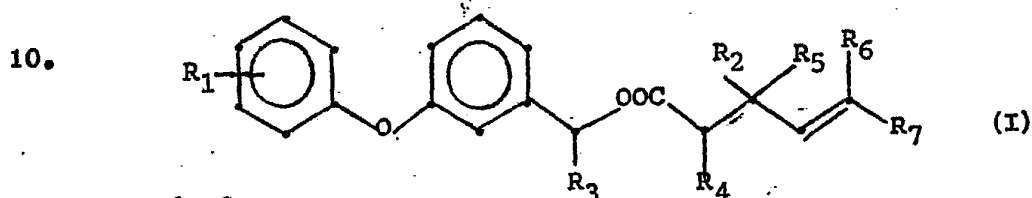
Esta mezcla se completa hasta 1 litro

con xileno.

NOTA

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido pentencarboxílico substituidos de la fórmula general I

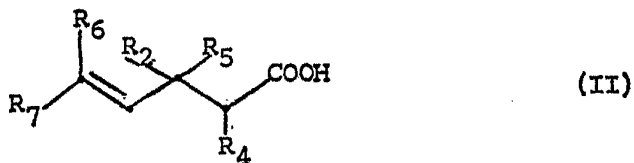


en donde

15. R_1 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
 R_2 y R_5 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de ciano, alquilo inferior o alquilo inferior,
20. R_4 representa un grupo de alquilo inferior y
 R_6 y R_7 representan, cada uno, un átomo de cloro o de bromo,

caracterizado porque comprende hacer reaccionar un ácido de la fórmula general

25.



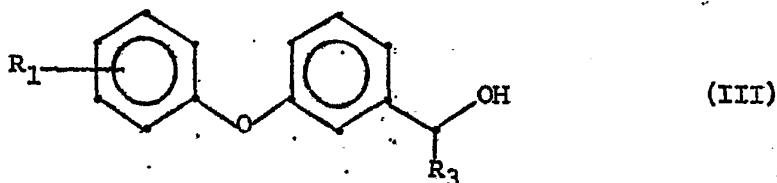
30.



en donde

R₂, R₄, R₅, R₆ y R₇ tienen el significado expuesto antes, o un derivado reactivo respectivo, con un alcohol de la fórmula general

5.



10.

en donde

R₁ y R₃ tienen el significado expuesto antes, o con un derivado reactivo respectivo.

15.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere un cloruro de ácido en calidad de derivado reactivo de un ácido de la fórmula II.

20.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque más especialmente se hace reaccionar cloruro de ácido 2-isopropil-5,5-dicloro-4-pentenoico con alcohol 3-fenoxi-bencílico.

25.

4. Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido pentencarboxílicos sustituidos. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 Enero 1977

P.a.

JAIMÉ ISERN

P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO