

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES	11 21	NUMERO 468567	AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 5 APR. 1978	

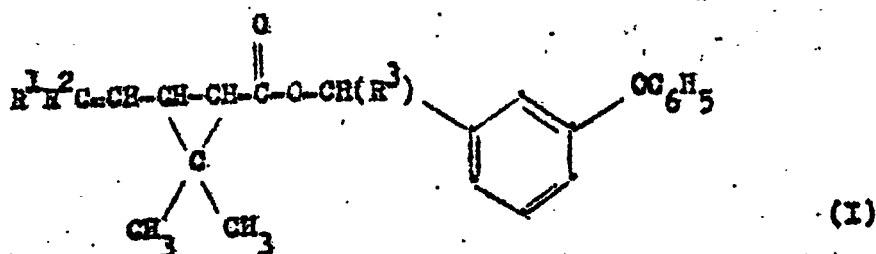
PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO			
2763/77		24 de enero de 1.977	Inglaterra
12210/77		23 de marzo de 1.977	"
36714/77		2 de septiembre de 1.977	"
36715/77		2 de septiembre de 1.977	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	53 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	COTC//A01N		
6 TITULO DE LA INVENCION			
Procedimiento para preparar derivados de ciclopropano.			
71 SOLICITANTE (S)			
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra			
72 INVENTOR (ES)			
Roger Kenneth Huff.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE			
GOMEZ-ACEBO.			

un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi que contiene hasta 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, son útiles como compuestos intermedios para la preparación de insecticidas.

5 Donde R es un grupo fenoxibenciloxi o fenoxibenciloxi sustituido en la posición alfa es preferible un grupo 3-fenoxibenciloxi o 3-fenoxibenciloxi sustituido en alfa.

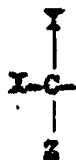
Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención provee compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula general:



10 donde R¹ o R² representa un grupo de la fórmula:



15 donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro y n tiene el valor uno o dos, y el otro de R¹ y R² representa un átomo de flúor, cloro o bromo o un grupo de la siguiente fórmula:



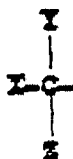
20 donde X, Y y Z, cada uno independientemente, representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro, y R³ representa un átomo de hidrógeno o el grupo ciano o etinilo.

Un grupo preferido de compuestos dentro de la invención es aquél conforme a la fórmula general I indicada

precedentemente donde uno cualquiera de R^1 y R^2 representa un grupo de la siguiente fórmula:



5 donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro, y el otro de R^1 y R^2 representa un grupo de la siguiente fórmula:



10 donde X, Y y Z son como se definen precedentemente, y R^3 representa un átomo de hidrógeno o el grupo ciano. Dentro de este grupo preferido de compuestos, se prefieren especialmente aquellos donde tanto R^1 como R^2 son grupos trifluorometilo.

15 Otro grupo preferido de compuestos dentro de la invención es aquel conforme a la fórmula general I indicada precedentemente donde R^1 o R^2 representa un grupo de la siguiente fórmula:



donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro y el otro de R^1 y R^2 representa un átomo de flúor, cloro o bromo,

y R^3 representa un átomo de hidrógeno o el grupo ciano. Dentro de este grupo los compuestos especialmente preferidos son aquellos donde R^1 o R^2 representa el grupo trifluorometilo y el otro representa un átomo de cloro o bromo.

5 Las personas entendidas en la materia comprenderán que los compuestos representados por la fórmula I son capaces de existir en diversas formas geométricas y estereoisoméricas. Así, pueden haber isómeros cis y trans resultantes del esquema de sustitución del anillo de ciclopropano e isómeros E y Z resultantes del grupo de vinilo sustituido cuando R^1 no es igual a R^2 . Además, dos de los tres átomos de carbono del ciclopropano son capaces de existir en configuraciones R o S ya que son sustituidos asimétricamente, y cuando R^3 no es hidrógeno, el átomo de carbono al que se ha-
10 lla unido también es capaz de existir indistintamente en la configuración R o S.
15

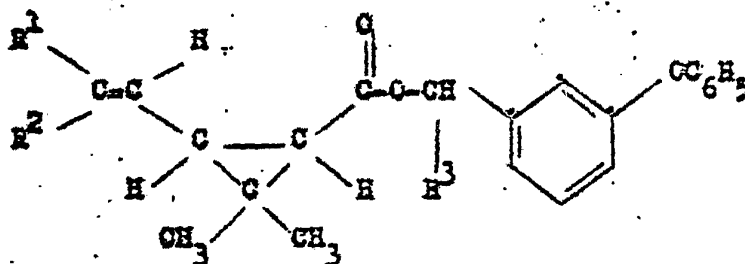
Así, para un compuesto conforme a la fórmula I donde R^1 y R^2 son iguales y R^3 es hidrógeno, hay cuatro posibilidades isoméricas, resultantes de la sustitución del anillo
20 de ciclopropano. Estos pueden designarse por referencia a su configuración absoluta como (1R, 3R), (1R, 3S), (1S, 3S) y (1S, 3R). Cuando R^3 no es hidrógeno hay ocho posibles isómeros, dado que cada una de las cuatro configuraciones posibles del anillo de ciclopropano deben existir en dos formas,
25 una correspondiente a la configuración S y una a la configura-

5 ración R del átomo de carbono que porta el grupo R³. Alternativamente, si R³ es hidrógeno y R¹ no es igual a R², hay nuevamente ocho posibilidades isoméricas, pues cada una de las configuraciones posibles del anillo de ciclopropano debe existir en dos formas, una correspondiente a la configuración Z y una a la configuración E del grupo vinílico.

10 Por último, cuando R¹ no es igual a R², y R³ no es hidrógeno, cada compuesto puede existir en dieciséis formas isoméricas.

15 El Cuadro I es una lista de compuestos conforme a la invención. Cada uno de los compuestos de la lista es una mezcla racémica de isómeros (+) y (-), aunque se hace una distinción entre la sustitución cis y trans en el anillo de ciclopropano y la sustitución E y Z en el grupo vinilo donde éste se halla presente.

Todos los compuestos del Cuadro I se ajustan a la siguiente fórmula:



CUADRO I

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	Configuración de sustituyentes del anillo ciclopropano
1	CF ₃	CF ₃	CN	cis
2	CF ₃	CF ₃	CN	trans
3	CF ₃	CF ₃	H	cis
4	CF ₃	CF ₃	H	trans
5	CHF ₃	CHF ₂	H	cis
6	CHF ₂	CHF ₂	H	trans
7	CHF ₂	CHF ₂	CN	cis
8	CHF ₂	CHF ₂	CN	trans
9	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	H	cis
10	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	H	trans
11	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	CN	cis
12	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl	CN	trans
13	CF ₃	CF ₃	C≡CH	cis
14	CF ₃	CF ₃	C≡CH	trans
15	CHF ₂	CF ₃	CN	cis

CUADRO I (Cont.)

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	Configuración de sustituyentes del anillo ciclopropano
16	CF ₃	CHF ₂	CH	cis
17	CHF ₂	CF ₃	CH	trans
18	CF ₃	CHF ₂	CH	trans
19	CH ₃	CF ₃	CH	cis
20	CF ₃	CH ₃	CH	cis
21	CH ₃	CF ₃	CH	trans
22	CF ₃	CH ₃	CH	trans
23	CH ₃	CF ₃	H	cis
24	CF ₃	CH ₃	H	cis
25	CH ₃	CF ₃	H	trans
26	CF ₃	CH ₃	H	trans
27	CHF ₂	CF ₂ Cl	CH	cis
28	CF ₂ Cl	CHF ₂	CH	cis
29	CHF ₂	CF ₂ Cl	CH	trans
30	CF ₂ Cl	CHF ₂	CH	trans

CUADRO I (Cont.)

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	Configuración de sustituyentes del anillo ciclopropano
31	CF ₃	Cl	CH	cis
32	Cl	CF ₃	CH	cis
33	CF ₃	Cl	CH	trans
34	Cl	CF ₃	CH	trans
35	CF ₃	Cl	H	cis
36	Cl	CF ₃	H	cis
37	CF ₃	Cl	H	trans
38	Cl	CF ₃	H	trans
39	CF ₂ Cl	Cl	H	cis
40	Cl	CF ₂ Cl	H	cis
41	CF ₂ Cl	Cl	H	trans
42	Cl	CF ₂ Cl	H	trans
43	CF ₂ Cl	Cl	CH	cis
44	Cl	CF ₂ Cl	CH	cis
45	CF ₂ Cl	Cl	CH	trans

CUADRO I (Cont.)

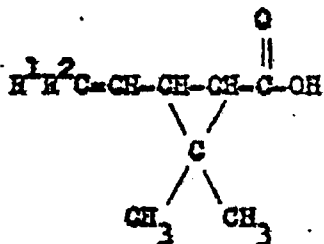
Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	Configuración de sustituyentes del anillo ciclopropano
46	Cl	CF ₂ Cl	CH	trans
47	CF ₂ Cl	F	CH	cis
48	CF ₂ Cl	F	CH	trans
49	CF ₂ Cl	F	H	cis
50	CF ₂ Cl	F	H	trans
51	ClCF ₂ CF ₂	Cl	CH	cis
52	ClCF ₂ CF ₂	Cl	CH	trans
53	CF ₃ CF ₂	Cl	CH	trans
54	CF ₃	Br	CH	cis
55	Br	CF ₃	CH	cis
56	CF ₃	Br	CH	trans
57	Br	CF ₃	CH	trans
58	CF ₃	Cl	C=CH	cis
59	Cl	CF ₃	C=CH	cis
60	CF ₃	Cl	C=CH	trans
61	Cl	CF ₃	C=CH	trans

Algunos compuestos especialmente útiles de la fórmula I de acuerdo con la invención son los siguientes:

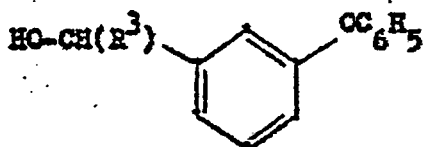
- 5 (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato,
- (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato,
- 10 (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3-cloro-2,3,3-trifluoro-prop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato,
- (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato,
- 15 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato, y
- 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato.

20 Los compuestos de la invención conformes a la fórmula I son ésteres y pueden prepararse por los procesos convencionales de esterificación, de los cuales damos algunos ejemplos a continuación.

(a) En ácido de la siguiente fórmula:



5 donde R^1 y R^2 tienen cualquiera de los significados indicados precedentemente, puede hacerse reaccionar directamente con un alcohol de la fórmula siguiente:



10 donde R^3 representa un átomo de hidrógeno, o el grupo ciano o etinilo; de preferencia, la reacción ocurrirá en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo, cloruro de hidrógeno seco.

como metóxido de sodio, o un derivado de titanio alquilado tal como titanato de tetrametilo.

5 Todos estos procesos convencionales para la preparación de ésteres pueden efectuarse usando solventes o diluyentes para los diversos reactivos cuando corresponda, y pueden acelerarse o conducir a mayores rendimientos de producto si se efectúan a temperaturas elevadas o en presencia de catalizadores apropiados, por ejemplo catalizadores de transferencia de fase.

10 La preparación de isómeros individuales puede efectuarse en la misma forma, pero comenzando con los isómeros individuales correspondientes a los compuestos de la fórmula II. Estos pueden obtenerse mediante técnicas convencionales de separación de isómeros a partir de mezclas de isómeros. Así, pueden separarse isómeros cis y trans por cristalización fraccionada de los ácidos carboxílicos o de las sales de los mismos, mientras que las diversas especies ópticamente activas pueden obtenerse por cristalización fraccionada de sales de los ácidos que posean aminas ópticamente activas, seguido de regeneración del ácido ópticamente puro.

20 La forma isomérica ópticamente pura del ácido (o su éster o cloruro ácido equivalente) puede hacerse reaccionar luego con alcohol de 3-fenoxibencilo para producir los compuestos de la fórmula I en forma de un isómero indivi-

25

dualmente puro del mismo. En el caso de alcohol de alfa-ciano-3-fenoxibencilo, el producto será una mezcla de dos isómeros, ya que no es posible hacer reaccionar alcohol de alfa-ciano-3-fenoxibencilo ópticamente puro con el ácido o su equivalente sin que ocurra racemización del alcohol. Los siguientes son algunos productos típicos de este procedimiento:

(+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1R, 3R)-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato, y

(+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1R, 3S)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato.

Se cree que estos compuestos son especialmente útiles como insecticidas.

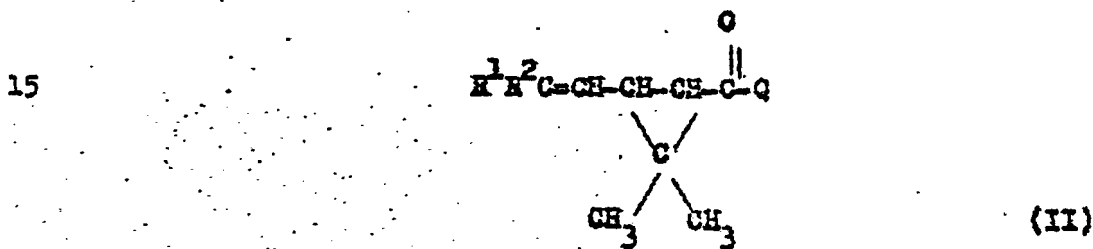
La preparación de isómeros individuales de estos compuestos puede efectuarse preparando el cloruro ácido ópticamente puro y haciéndolo reaccionar con (+)-3-fenoximandamida para obtener el correspondiente éster de (+)-alfa-carboxamido. Los dos ésteres isoméricos se pueden separar por cristalización fraccionada, y someter individualmente a deshidratación para lograr el éster alfa-ciano-3-fenoxibencilo correspondiente. De este modo pueden obtenerse los siguientes isómeros individuales:

(S)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1R, 3R)-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato, y

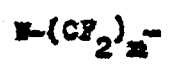
5 (S)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1R, 3S)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato, que se consideran los isómeros más eficaces como insecticidas entre estos compuestos en particular.

10 Los diversos compuestos de ciclopropano mencionados precedentemente como productos intermedios útiles en los procesos de preparación de los compuestos de la fórmula I de la presente invención son en sí compuestos nuevos.

Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención provee compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula general:



donde H^1 o H^2 representa un grupo de la siguiente fórmula:

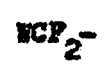


5 donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro y n tiene el valor uno o dos, y el otro de R¹ y R² representa un átomo de flúor, cloro o bromo o un grupo de la siguiente fórmula:

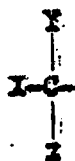


10 donde X, Y y Z, cada uno independientemente, representan un átomo de hidrógeno, flúor o cloro, y Q representa el grupo hidroxil, un grupo alcoxi inferior que contiene hasta 6 átomos de carbono, o el átomo de cloro o bromo.

Un grupo preferido de compuestos intermedios dentro de la invención es aquél de acuerdo con la fórmula general II precedente, donde R¹ o R² representa un grupo de la siguiente fórmula:



donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro, y el otro de R¹ o R² representa un grupo de la siguiente fórmula:



5 donde X, Y y Z son como se definen precedentemente, y Q representa el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi inferior que contiene de uno a tres átomos de carbono, o el átomo de cloro o bromo. Dentro de este grupo preferido de compuestos, los que se prefieren especialmente son aquellos donde tanto R¹
10 como R² son grupos trifluorometilo.

Otro grupo preferido de compuestos intermedios dentro de la invención es aquél de acuerdo con la fórmula general II precedente donde R¹ o R² representa un grupo de la fórmula:

15

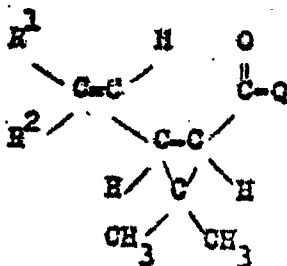


donde W representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro, y el otro de R¹ y R² representa un átomo de flúor, cloro o

5 bromo, y Q representa el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi inferior que contiene de uno a tres átomos de carbono, o el átomo de cloro o bromo. Los compuestos especialmente preferidos dentro de este grupo son aquellos donde R¹ o R² representan el grupo trifluorometilo y el otro representa un átomo de cloro o bromo.

10 Los compuestos representados por la fórmula II también son capaces de existir en distintas formas geométricas y estereoisoméricas del mismo modo que los compuestos de la fórmula I. Por lo tanto, puede haber isómeros cis y trans resultantes del esquema de sustitución del anillo de ciclopropano, e isómeros E y Z resultantes del grupo vinilo sustituido cuando R¹ no es igual a R². Además, dos de los tres átomos de carbono del ciclopropano son capaces de existir en cualquiera de las configuraciones R o S, ya que son sustituidos asimétricamente.

15 Los ejemplos de compuestos intermedios específicos de acuerdo con la invención incluyen a los representados por la siguiente fórmula general:



donde R^1 y R^2 tienen los significados específicos que figuran en el Cuadro I para los compuestos correspondientes de la fórmula I y donde Q representa un átomo de cloro, un grupo hidroxilo o un grupo etoxi.

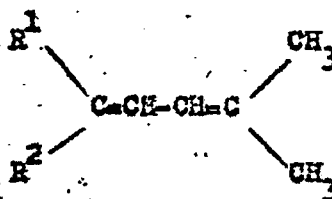
5

Los compuestos de la fórmula II donde Q es hidroxilo pueden obtenerse por hidrólisis de los compuestos de la fórmula II donde Q es alcoxi inferior, y pueden convertirse en compuestos de la fórmula II donde Q es cloro o bromo, por ejemplo, haciéndolos reaccionar con cloruro de tionilo o bromuro de tionilo, respectivamente. Todos los compuestos de la fórmula II pueden usarse directa o indirectamente para preparar los ésteres activos como insecticidas de la fórmula I, tal como se describe precedentemente.

10

15

Los compuestos de la fórmula II donde Q es alcoxi inferior pueden prepararse mediante una gran variedad de procesos. Un método implica hacer reaccionar un dieno de la siguiente fórmula:

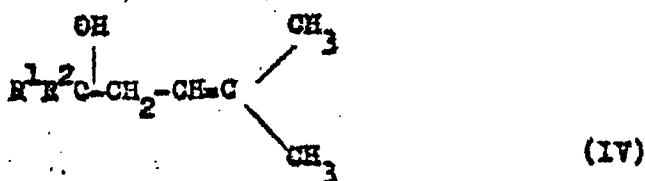
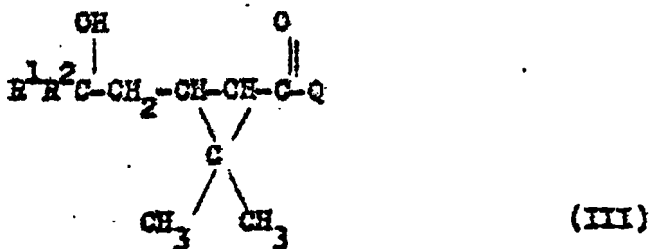


(V)

con un éster alquílico inferior de ácido diazoacético. Ello

produce el compuesto requerido de la fórmula II directamente.
El proceso se efectúa convenientemente usando un exceso del
diano como solvente para el diazoacetato de alquilo en pre-
sencia de un catalizador metálico, tal como cobre o bronce
5 encobrado en polvo.

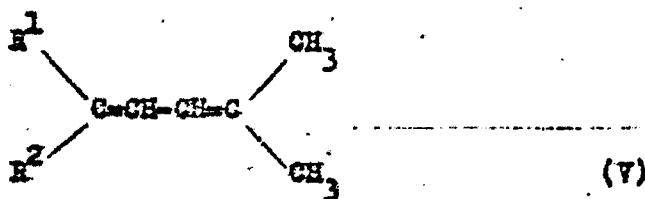
En una variante de dicho proceso puede obtenerse
un compuesto de la fórmula III mediante la reacción del al-
cohol no saturado de la fórmula IV con un diazoacetato de
alquilo inferior y puede convertirse en un compuesto de la
10 fórmula II donde Q es alcoxi inferior por deshidratación
con un agente químico deshidratante tal como pentóxido de
fósforo.



Esta variante del proceso de diazoacetato no es aplicable a la preparación de compuestos donde R^1 o R^2 es un átomo de halógeno; pero es muy útil para la preparación de compuestos donde tanto R^1 como R^2 son grupos trifluoroacetilo, o donde R^1 o R^2 es trifluorometilo y el otro es difluorometilo.

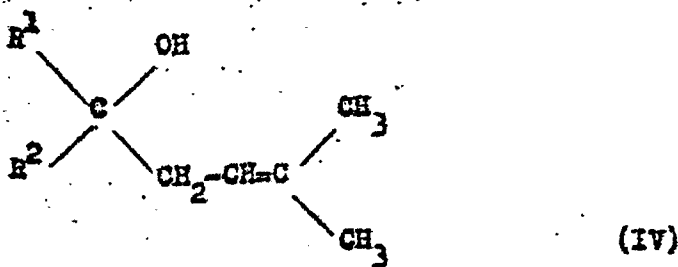
5

En otro aspecto, la invención provee compuestos de la siguiente fórmula:



10

donde R^1 y R^2 son como se definen precedentemente para los compuestos de la fórmula I, y compuestos de la siguiente fórmula:



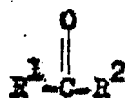
donde R^1 es trifluorometilo y R^2 es trifluorometilo o difluorometilo.

Los compuestos de la fórmula IV pueden obtenerse haciendo reaccionar una cetona de la fórmula siguiente:



con 3-metilbut-1-eno, de preferencia bajo presión. Los compuestos correspondientes de la fórmula V pueden obtenerse por deshidratación de los compuestos de la fórmula IV, por ejemplo con pentóxido de fósforo.

10 Los compuestos de la fórmula V donde tanto R^1 como R^2 son grupos halcalquilo, o donde R^1 o R^2 es un grupo haloalquilo y el otro es un grupo metilo, también pueden obtenerse haciendo reaccionar la correspondiente cetona de la siguiente fórmula:



con el ilido obtenido mediante el tratamiento de un haluro

5 de 3,3-dimetilaliltrifenilfosfonio, preferiblemente el cloruro o bromuro, con un agente deshidrohalogenante apropiado, por ejemplo, un compuesto de alquilitio tal como n-butilitio. El haluro de fosfonio puede obtenerse haciendo reaccionar trifenilfosfina con un haluro de 3,3-dimetilalilo. Los dienos que pueden obtenerse por este proceso incluyen los de la fórmula V donde R^1 y R^2 son como se definen en el siguiente cuadro:

10

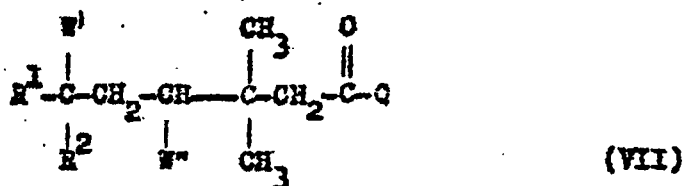
R^1	R^2
CF_3	CF_3
CHF_2	CHF_2
CF_3	CHF_2
CF_3	CH_3
CF_2Cl	CF_2Cl
CHF_2	CF_2Cl

15

Ejemplos de compuestos de la fórmula IV son 5-hidroxi-2-metil-6,6,6-trifluoro-5-trifluorometilhex-2-eno, y 5-hidroxi-2-metil-6,6-difluoro-5-trifluorometilhex-2-eno y estos pueden deshidratarse obteniendo 2-metil-6,6,6-tri-

fluoro-5-trifluorometilhexa-2,4-dieno y 2-amil-6,6-difluoro-5-trifluorometilhexa-2,4-dieno como ejemplos de compuestos de la fórmula V.

5. Otro método de preparar los compuestos de la fórmula II donde Q es alcoxi implica el cierre del anillo inducido por una base, de un compuesto de la siguiente fórmula:



10 donde R¹ y R² tienen cualquiera de los significados mencionados precedentemente, Q es alcoxi, y W¹ y W² son, cada uno, o bien flúor, cloro o bromo, a condición de que W¹ es bromo cuando R² es bromo.

15 Bases apropiadas para efectuar el proceso incluyen aminas terciarias tales como piridina, trietilamina, dietil-anilina, y N-metilpiperidina y también alcóxidos inferiores alcalinos, o sea los que contienen hasta seis átomos de carbono, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, y t-butóxido de sodio y de potasio. Este paso se efectúa convenientemente en un diluyente o solvente para el reactivo y

la base. Una forma especialmente conveniente de efectuar este proceso es tratar una solución del compuesto de la fórmula III en un alcohol correspondiente al alcóxido metálico alcalino que se está usando, durante un período de 0,5 a 20 horas.

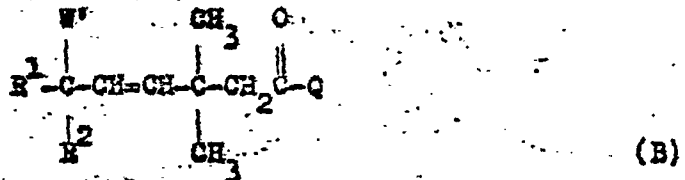
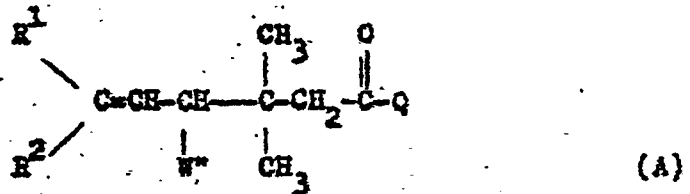
5

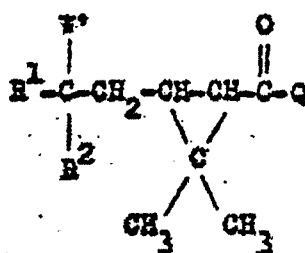
Para convertir los compuestos de la fórmula VII en compuestos de la fórmula II donde R es alcoxi se necesitan por lo menos dos moléculas-gramos de base, y ello implica dos etapas separadas, ciclización y beta-eliminación de haluro de hidrógeno; pero aún no se sabe a ciencia cierta el orden en que ocurren estas dos etapas o si ocurren simultáneamente.

10

Cuando el proceso se efectúa usando únicamente un equivalente molar de base se obtienen tres productos distintos correspondientes a las siguientes fórmulas:

15



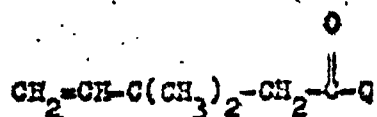


(C)

Cada una de estas especies, al ser tratada con otro equivalente molar de base, da el compuesto de la fórmula III, y por lo tanto en otro aspecto adicional, la invención provee un proceso para la preparación de compuestos de la fórmula II donde Q es alcoxi, mediante el tratamiento de un compuesto de las fórmulas A, B ó C con por lo menos un equivalente molar de una base.

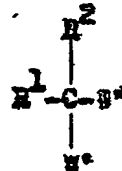
Si bien el proceso puede usarse para la preparación de todos los compuestos de la fórmula II donde Q es alcoxi, es especialmente útil para la preparación de compuestos donde R¹ o R² es un átomo de halógeno.

Los compuestos de la fórmula VII útiles como compuestos intermedios en la preparación de los compuestos de la fórmula II pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la siguiente fórmula:



(VIII)

donde Q es alcoxi, con un compuesto de la siguiente fórmula:



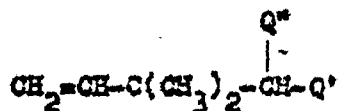
(IX)

5. donde R^1 , R^2 , W^* y Q^* tienen cualquiera de los significados indicados precedentemente, en presencia de un iniciador de radicales libres. Este puede ser un iniciador físico, tal como irradiación con una fuente de luz apropiada, por ejemplo ultravioleta, o un catalizador químico de radicales libres convencional, tal como peróxido de benzilo o azobisisobutironitrilo. El proceso puede efectuarse convenientemente usando un exceso del compuesto de la fórmula V como diluyente, a temperaturas entre 50°C y 150°C, preferiblemente entre 80 y 120°C, por períodos de 1 a 20 horas, opcionalmente en un sistema hermético y bajo la presión autógena de la reacción.

10. Un compuesto especialmente útil de la fórmula VIII es 3,3-dimetilpent-4-enoato de etilo, aunque pueden usarse también otros ésteres de alquila inferiores.

15. El éster de ácido 3,3-dimetilpent-4-enoico representado por la fórmula VIII puede ser reemplazado por otros

5 compuestos en los cuales la función del carboxilato es reemplazada por una función equivalente, lo que significa un grupo funcional que no interfiere en el proceso descrito precedentemente pero que puede ser modificado químicamente con posterioridad, por oxidación o hidrólisis, para producir el ácido carboxílico, por ejemplo el grupo nitrilo, acetilo o formilo. Alternativamente, el compuesto de la fórmula VIII puede ser reemplazado por un compuesto de la siguiente fórmula:



donde Q' es elegido entre alcóxicarbonilo, ciano o acetilo, y Q'' es ciano o alcóxicarbonilo.

15 Otro proceso mediante el cual pueden prepararse los compuestos de la fórmula II donde Q es alcóxi consistió en la reacción de un dieno de la fórmula V con un malonato de alquilo en presencia de una sal de cobre reducible, y opcionalmente en presencia de otra sal seleccionada entre haluros del grupo I y metales del grupo II tales como cloruro de litio o cloruro de calcio. El producto inicial, que tiene la siguiente fórmula:

20

con predominio de una forma.

A menos que estas formas sean separadas por algún proceso físico, tal como cristalización fraccionada de los ácidos carboxílicos, los productos finales de la fórmula I también consistirán de mezclas de los distintos isómeros, 5 conteniendo más de uno de los compuestos del Cuadro I. Ejemplos típicos de productos activos como insecticidas que se han obtenido, la mayoría de los cuales son mezclas de más de un compuesto, incluyen los que se detallan a continuación.

- 10 Producto N° 1: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 1 y 4 partes del compuesto N° 2.
- Producto N° 2: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 1 con 1 parte del compuesto N° 2.
- 15 Producto N° 3: Compuesto N° 2 solamente.
- Producto N° 4: Compuesto N° 1 solamente.
- Producto N° 5: Una mezcla de 19 partes del compuesto N° 31 y 1 parte del compuesto N° 32.
- 20 Producto N° 6: Una mezcla de 19 partes del compuesto N° 31, 1 parte del compuesto N° 32, 19 partes del compuesto N° 33 y 1 parte del compuesto N° 34.
- Producto N° 7: Una mezcla de 11 partes del compuesto N° 3 y 14 partes del compuesto N° 4.
- 25 Producto N° 8: Una mezcla de los compuestos Nos. 15, 16, 17 y 18 (composición no determinada).

- Producto N° 9: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 39 y 1 parte del compuesto N° 41.
- 5 Producto N° 10: Una mezcla de 19 partes del compuesto N° 43, 1 parte del compuesto N° 44, 19 partes del compuesto N° 45 y 1 parte del compuesto N° 46.
- Producto N° 11: Una mezcla de 19 partes del compuesto N° 43 y 1 parte del compuesto N° 44.
- 10 Producto N° 12: Una mezcla de 19 partes del compuesto N° 39 y 1 parte del compuesto N° 40.
- Producto N° 13: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 19, 9 partes del compuesto N° 20, 1 parte del compuesto N° 21 y 9 partes del compuesto N° 22.
- 15 Producto N° 14: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 23, 9 partes del compuesto N° 24, 1 parte del compuesto N° 25 y 9 partes del compuesto N° 26.
- 20 Producto N° 15: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 47 y 1 parte del compuesto N° 48.
- Producto N° 16: Compuesto N° 47.
- Producto N° 17: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 49 y 1 parte del compuesto N° 50.
- 25 Producto N° 18: Una mezcla de 1 parte del compuesto N° 1 y 2 partes del compuesto N° 2.

- Producto N° 19: Una mezcla de 3 partes del compuesto N° 5 y 2 partes del compuesto N° 6.
- Producto N° 20: Una mezcla de 3 partes del compuesto N° 7 y 2 partes del compuesto N° 8.
- 5 Producto N° 21: Una mezcla de 9 partes del compuesto N° 35, 1 parte del compuesto N° 36, 6 partes del compuesto N° 37 y 4 partes del compuesto N° 38.
- Producto N° 22: Una mezcla de 9 partes del compuesto N° 51 y 1 parte del compuesto N° 52.
- 10 Producto N° 23: Compuesto N° 53 únicamente.
- Producto N° 24: Una mezcla de 7 partes del compuesto N° 9 y 13 partes del compuesto N° 10.
- Producto N° 25: Una mezcla de 7 partes del compuesto N° 11 y 13 partes del compuesto N° 12.
- 15 Producto N° 26: Una mezcla de composiciones indeterminadas conteniendo los compuestos 27, 28, 29 y 30.
- Producto N° 27: Una mezcla de 10 partes del compuesto N° 54, 1 parte del compuesto N° 55, 10 partes del compuesto N° 56 y 1 parte del compuesto N° 57.
- 20 Producto N° 28: Una mezcla de 10 partes del compuesto N° 58, 1 parte del compuesto N° 59, 10 partes del compuesto N° 60 y 1 parte del compuesto N° 61.
- 25

Producto N° 29: Una mezcla de 2 partes del compuesto N° 13 y 3 partes del compuesto N° 14.

5 Los compuestos de la fórmula I pueden usarse para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos y otros invertebrados, por ejemplo ácaros. Las plagas de insectos y ácaros que pueden combatirse y controlarse mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen las asociadas a la agricultura (incluyendo dicho término los cultivos alimentarios y de plantas fibrosas, la horticultura y la ganadería, la silvicultura, el almacenamiento de productos de origen vegetal como fruta, cereales y madera, así como las plagas asociadas con la transmisión de enfermedades del hombre y los animales.

10 A fin de aplicar los compuestos al lugar atacado por las plagas, generalmente se formulan en composiciones que incluyen, además del ingrediente (o ingredientes) activo(s) como insecticidas de la fórmula I, materiales inertes diluyentes o portadores y/o agentes activos superficialmente apropiados. Además, las composiciones pueden comprender otro material plaguicida, por ejemplo otro insecticida o acaricida, o un fungicida, o pueden comprender también sinérgico insecticida, por ejemplo dodecil imidazola, safroxan o butóxido de piperonilo.

15 Las composiciones pueden presentarse en forma de polvos finos, en que el ingrediente activo se mezcla con un

diluyente o portador sólido tal como caolín, bentonita, diatomita o talco, o en forma de gránulos en que el ingrediente activo es absorbido en un material granular poroso como el pómez.

5 Alternativamente, las composiciones pueden presentarse en forma de preparaciones líquidas para usarse como baños o rocíos, que generalmente son dispersiones acuosas o emulsiones del ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes conocidos
10 (agentes activos superficialmente).

 Los agentes humectantes, dispersantes y emulsionantes pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Entre los agentes apropiados de tipo catiónico se hallan los compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio. Entre los de tipo aniónico
15 se cuentan por ejemplo, jabones, sales de monocésteres alifáticos o ácido sulfúrico, por ejemplo sulfato de laurilo sódico, sales de compuestos aromáticos sulfonados tales como dodecibencenosulfonato de sodio, lignosulfonato de sodio, calcio o amonio, sulfonato de butilnaftaleno, y una
20 mezcla de las sales sódicas de sulfonatos de diisopropil- y triisopropilnaftaleno. Los agentes apropiados del tipo no iónico incluyen, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos tales como
25 alcohol oleílico o cetílico, o con fenoles alquilo tales

como fenol octilo, fenol nonilo y cresol octilo. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno, y las lecitinas.

Las composiciones pueden prepararse disolviendo el ingrediente activo en un solvente apropiado tal como un solvente cetónico, por ejemplo alcohol de diacetona, o un solvente aromático tal como trimetilbenceno y agregando la mezcla así obtenida a agua que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes conocidos. Otros solventes orgánicos apropiados son dimetilformamida, dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, glicol de propileno y otros glicoles, alcohol de diacetona, tolueno, kerosena, aceite blanco, metilnaftaleno, xilenos y tricloroetileno, N-metil-2-pirrolidona y alcohol de tetrahidrofurfuro (ATHF).

Las composiciones para rociar también pueden ser en forma de aerosoles, en que la formulación se halla encerrada en un envase a presión en presencia de un impelente tal como fluorotriclorometano o diclorodifluorometano. Las composiciones que van a usarse en forma de dispersiones acuosas o emulsiones generalmente se entregan en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción de ingrediente o ingredientes activos, debiéndose diluir el concen-

trado en agua antes de usarlo. Estos concentrados suelen tener que resistir largos períodos de almacenamiento y luego ser capaces de ser diluidos en agua para formar preparaciones acuosas que se mantengan homogéneas durante un tiempo suficiente para que puedan aplicarse con equipos pulverizadores convencionales. Los concentrados pueden contener entre un 10 y un 85% por peso del ingrediente o ingredientes activos. Cuando se diluyen en agua para formar preparaciones acuosas, dichas preparaciones pueden contener diversas cantidades de ingrediente activo, dependiendo del propósito para el cual se habrán de usar.

Para fines agrícolas u hortícolas resulta especialmente útil una preparación acuosa que contiene entre 0,0001% y 0,1% por peso de ingrediente activo.

En la práctica, las composiciones se aplican a las plagas, al lugar atacado por las plagas, al habitat de las plagas, o a las plantas en desarrollo susceptibles de ser infestadas por las plagas, mediante cualquier medio conocido para la aplicación de composiciones plaguicidas, por ejemplo, espolvoreo o rociadura.

Las composiciones de la invención son sumamente tóxicas para una gran diversidad de plagas de insectos y otros invertebrados, por ejemplo, las siguientes:

Aphis fabae (áfidos)

25 Macoura viciae (áfidos)

- Aedes aegypti (mosquitos)
Dysdercus fasciatus (cápsidos)
Musca domestica (mosca común)
Pieris brassicae (mariposa blanca, larvas)
5 Plutella maculipennis (polilla negra, larvas)
Phaedon cochleariae (escarabajo de la mostaza)
Telarius cinnabarinus (araña roja)
Amidiella spp. (cochinillas)
Trialeurodes spp. (moscas blancas)
10 Blattella germanica (cucarachas)
Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del algodónero)
Chortiocetes terminifera (langostas)

Los compuestos de la fórmula I y las composiciones que los comprenden han demostrado ser especialmente útiles para combatir las plagas lepidópteras del algodónero, por ejemplo Spodoptera spp. y Heliothis spp. Igualmente son muy útiles para combatir las plagas de insectos y ácaros que infestan los animales domésticos, tales como Lucilia sericata y las garrapatas ixodidas tales como Ecophilus spp.,
20 Ixodes spp., Amblyomma spp., Rhipicephalus spp. y Dermacentor spp. Son eficaces para combatir cepas tanto susceptibles como resistentes de estas plagas en sus etapas adulta, larval e intermedia de desarrollo, y pueden aplicarse al animal huésped infestado por vía local, oral o parenteral.

25 Los ejemplos que siguen ilustran los diversos

una solución del 15% p/p en hexano, a una suspensión vigorosa agitación de bromuro de 3,3-dimetilalil trifenilfosfonio (65,0 g) en bencina seca (p.e. 30-40°C, 500 ml) a 0°C bajo atmósfera de nitrógeno, luego de lo cual se mantuvo la
5 mezcla a la temperatura ambiente durante 18 horas. Luego se enfrió la mezcla a 0°C, y se agregó 1,3-diclorotetrafluoroacetona (31,44 g). Se permitió que la mezcla llegara a la temperatura ambiente durante un período de dos horas y se separó el precipitado por filtración; luego se
10 concentró por evaporación hasta llegar a un volumen de 70 ml, aproximadamente, y se pasó a través de una corta columna de alúmina, después de lo cual se evaporó el solvente restante a presión atmosférica, a una temperatura de 69°C. Se sometió el líquido residual a destilación fraccionada,
15 y se recogió la fracción con ebullición a 79°-80°C/20 mm Hg y se identificó por espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear como 1-cloro-1,1-difluoro-2-clorodifluoro-2-metil-5-metilhexa-2,4-dieno.

RMN (CCl₄) ppm. 1,88-1,94 (m, 6H); 6,3 (d, 1H); 7,08 (d, 1H).

20 Ejemplo 2

Por procedimientos similares al ilustrado en el ejemplo 1 se prepararon otros dienos a partir de las cetonas apropiadas, como sigue:

1. Se preparó 2-metil-5-trifluorometilhexa-2,4-dieno

a partir de 1,1,1-trifluoroacetona.

RMN (CCl_4) ppm. 1,76-1,82 (m, 9H); 5,85-6,00 (m, 1H); 6,62-6,78 (m, 1H).

5 ii. Se preparó 1,1-difluoro-2-clorodifluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno a partir de 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroacetona.

Infrarrojo (película líquida) - 3000, 1650, 1265 cm^{-1} .

10 iii. Se preparó 1,1-difluoro-2-difluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno a partir de 1,1,3,3-tetrafluoroacetona.

RMN (CCl_4) ppm. 1,90-2,02 (m, 6H); 5,65-7,10 (m, 4H).

Ejemplo 3

15 Esta ejemplo ilustra la preparación de 5-hidroxi-2-metil-6,6,6-trifluoro-5-trifluorometilhex-2-eno.

20 Se calentó una mezcla en agitación de hexafluoroacetona (235 g) y 3-metilbut-1-eno (100 g) a 125°C bajo una presión de 17 atmósferas durante 20 horas. La destilación de la mezcla producida, a presión reducida, dio 5-hidroxi-2-metil-6,6,6-trifluoro-5-trifluorometilhex-2-eno en forma de líquido incoloro voluble, p.e. 43°C/15 mm Hg.

RMN (CCl_4) ppm. 1,77 (d, 6H); 2,58-3,00 (m, 3H); 5,0-5,4 (m, 1H).

Ejemplo 4

Usando un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo 3 se preparó 5-hidroxi-2-metil-6,6-difluoro-5-trifluorometilhex-2-eno a partir de pentafluoroacetona.

5 RMN (CCl_4) ppm. 1,78 (d, 6H); 2,5-2,75 (m, 3H); 5,18 (m, 1H); 5,80 (t, 1H).

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de (+) cis/trans-3-(2-hidroxi-3,3,3-trifluoro-2-trifluoroetilprop-1-il).

10 2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo.

Se agregó gota a gota durante un período de 48 horas una solución de diazoacetato de etilo (9,12 g) en diclorometano (400 ml) a 5-hidroxi-2-metil-6,6,6-trifluoro-5-trifluorometilhex-2-eno (18,9 g) en presencia de una cantidad
15 catalítica de sulfato de cobre anhidro (II) a 110°-120°C.

Se lavó la mezcla resultante con agua, se deshidrató sobre sulfato de magnesio anhidro y se destiló para obtener varias fracciones dentro de una escala de 68° a 90°C a 0,15 mm. Análisis de RMN, infrarrojo y espectral de masa
20 indicaron que estas fracciones consistían principalmente de isómeros (+)-cis y (+)-trans de 3-(2-hidroxi-3,3,3-trifluoro-2-trifluoroetilprop-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo en distintas proporciones.

NMR (CDCl₃) ppm. 1,04-1,40 (m, 9H); 1,55-2,43 (m, 4H);
4,00-4,37 (m, 2H).

Ejemplo 6

5 Usando un procedimiento similar al ilustrado en
el ejemplo 5 se convirtió 5-hidroxi-2-metil-6,6-difluoro-5-
trifluorometilhex-2-eno en (+)-cis/trans-3-(2-hidroxi-3,3-
difluoro-2-trifluorometilprop-1-il)-2,2-dimetilciclopropano
carboxilato de etilo.

10 NMR (CCl₄) ppm. 1,3-2,4 (m, 13H); 4,0-4,35 (m, 2H); 4,6-4,8
(m, 1H); 5,2-6,4 (m, 1H).

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-cis/
trans-3(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-
2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo.

15 Se calentó a 110°C durante un período de 65 horas
una mezcla de (+)-cis/trans-3-(2-hidroxi-3,3,3-trifluoro-2-
trifluorometilprop-1-il)-2,2-dimetilpropano carboxilato de
etilo (4,62 g), oxidloruro de fósforo (2,2 g) y piridina
seca (5,3 ml), después de lo cual se lo echó en agua helada
20 y se agitó durante 5 horas. Se extractó la mezcla así ob-
tenida con éter dietílico, se lavaron los extractos con agua
y se deshidrataron sobre sulfato de sodio anhidro. Después
de eliminar el éter por evaporación a presión reducida se

destiló el aceite residual a presión reducida y se obtuvo (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo en forma de aceite incoloro, p.e. 60-65°C/0,5 mm Hg.

5 RMN (CDCl₃) ppm. 1,15-1,39 (m, 9H); 1,75-2,60 (m, 2H); 4,02-4,34 (m, 2H); 6,36 y 7,36 (dd, 1H).

Ejemplo 8

Usando un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo 7, se obtuvo (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-trifluoro-metilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo a partir del producto del ejemplo 6.

10

RMN (CCl₄) ppm. 1,2-1,4 (m, 9H); 1,6-2,6 (m, 2H); 4,0-4,4 (m, 2H); 5,4-7,2 (m, 2H).

Ejemplo 9

15

Usando procedimientos similares al ilustrado en el ejemplo 5 se obtuvieron los siguientes ésteres etílicos de la fórmula II a partir de los dienos indicados, haciéndolos reaccionar con diacetato de etilo.

20

1. (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo a partir de 1,1-difluoro-2-difluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno.

RMH (CCl₄) ppm. 1,25-1,44 (m, 9H); 1,60-2,40 (m, 2H); 5,58-7,34 (complejo, 3H).

5 ii. (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, a partir de 2-trifluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno.

RMH (CCl₄) ppm. 1,10-1,40 (m, 9H); 1,50-2,10 (m, 5H); 4,0-4,38 (m, 2H); 5,24-6,46 (m, 1H).

10 iii. (+)-cis/trans-3-(3-cloro-3,3-difluoro-2-clorodifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, a partir de 1-cloro-1,1-difluoro-2-clorodifluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno.

RMH (CCl₄) ppm. 1,28-1,42 (m, 9H); 1,78-2,60 (m, 2H); 4,08-4,26 (m, 2H); 6,20 y 7,16 (dd, 1H).

15 iv. (+)-cis/trans-3-(E/Z-3,3-difluoro-2-clorodifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, a partir de 1,1-difluoro-2-clorodifluorometil-5-metilhexa-2,4-dieno.

RMH (CCl₄) ppm. 1,24-1,52 (m, 9H); 1,64-2,50 (m, 2H); 3,90-4,30 (m, 2H); 5,50-7,04 (m, 2H).

20 Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,3-dimetil-4,6,6-tricloro-7,7,7-trifluoroheptanoato de etilo de la siguiente fórmula:



5 Se calentó una mezcla de 3,3-dimetilpent-4-enoato de etilo (7,0 g), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (20,0 g) y peróxido de benzilo (0,1 g) en un tubo de vidrio cerrado durante 5 horas a 100°C. Se destiló cuidadosamente la mezcla obtenida y se recogió 3,3-dimetil-4,6,6-tricloro-7,7,7-trifluoroheptanoato de etilo como una fracción, p.e. 112-114°C/2 mm Hg, confirmando su identidad por análisis infrarrojo y espectroscópico magnético nuclear.

Ejemplo 11

10

Empleando procedimientos similares al descrito en el ejemplo 10 se prepararon otros ésteres halogenados haciendo reaccionar haloalcanos con 3,3-dimetilpent-4-enoato de etilo, como sigue:

15

- i. 3,3-dimetil-7,7-difluoro-4,6,6,7-tetracloroheptanoato de etilo, a partir de 1,1-difluorotetracloroetano.

RMN (CDCl_3) ppm. 1,10-1,35 (m, 9H); 2,10-3,00 (m, 4H); 4,12 (q, 2H); 3,52 (dd, 1H).

20

- ii. 3,3-dimetil-6,7,7-trifluoro-4,6,7-tricloroheptanoato de etilo, a partir de 1,1,2-trifluorotricloroetano. El punto de ebullición del producto era de 75° a 76°C/0,05 mm Hg.

iii. 3,3-dimetil-4,6,6-tribromo-7,7,7-trifluorohexanoato de etilo, a partir de 1,1,1-tribromotrifluoroetano.

5 $\delta_{\text{H}}^{\text{H}} (\text{CDCl}_3)$ ppm. 1,16-1,44 (m, 9H); 2,50 (q, 2H); 3,04 (q, 2H); 4,18 (q, 2H); 4,60-4,74 (m, 1H).

iv. 3,3-dimetil-7,7,8,8,8-pentafluoro-4,6,6-triclorooctanoato de etilo, a partir de 1,1,1-tricloropentafluoropropano.

10 $\delta_{\text{H}}^{\text{H}} (\text{CCl}_4)$ ppm. 1,13-1,40 (m, 9H); 2,14-2,92 (m, 4H); 3,96-4,25 (q, 2H); 4,5-4,62 (m, 1H).

v. 3,3-dimetil-7,7,8,8-tetrafluoro-4,6,6,8-tetraclorooctanoato de etilo, a partir de 1,1,1,3-tetraclorotetrafluoropropano.

Ejemplo 12

15 Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo.

20 El 3,3-dimetil-4,6,6-tricloro-7,7,7-trifluorohexanoato de etilo obtenido en el ejemplo 10 se disolvió en tetrahidrofurano seco (30 ml) y se agregó la solución gota a gota a una suspensión de t-butoxido de sodio (2,75 g, preparada in situ a partir de hidruro de sodio y alcohol de t-butilo) en tetrahidrofurano seco (120 ml) a 0°C. Cuando se completó el agregado, se agitó la mezcla durante un

período de 2 horas a 0°C y luego se aciduló con cloruro de hidrógeno etanólico. Después de diluir la mezcla con éter dietílico se la lavó con agua, se deshidrató sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró por evaporación de los solventes bajo presión reducida. El aceite amarillo residual se destiló cuidadosamente a presión reducida para obtener (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, p.e. 70°C/0,5 mm Hg. El análisis de resonancia magnética nuclear indicó que el producto consistía de una mezcla de aproximadamente un 60% de los isómeros cis y un 40% de los isómeros trans (a través del anillo de ciclopropano); en cada caso, aproximadamente en un 90 a un 95% del isómero el grupo trifluorometil es trans respecto del anillo de ciclopropano en la unión doble (el isómero Z), y en un 5 a un 10% el isómero es cis (el isómero E).

Ejemplo 13

Mediante el empleo de procedimientos similares al ilustrado en el ejemplo 12 se prepararon otros ésteres etílicos de la fórmula II como sigue:

(+)-cis/trans-3-($\frac{3}{2}$ -2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, a partir de 3,3-dimetil-7,7-difluoro-4,6,6,7-tetracloroheptanoato de etilo.

RMH (CDCl₃) ppm. 1,15-1,55 (m, 9H); 1,55-2,50 (m, 2H); 4,00-4,33 (m, 2H); 6,13 y 6,95 (dd, 1H).

5 ii. (+)-cis-trans-3-(E/Z-3-cloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo, a partir de 3,3-dimetil-6,7,7-trifluoro-4,6,7-tricloroheptanoato de etilo.

RMH (CCl₄) ppm. 1,20-1,58 (m, 9H); 1,58-2,33 (m, 2H); 4,15 (q, 2H); 5,10, 5,41, 5,91 y 6,25 (4d, 1H).

10 iii. (+)-cis/trans-3-(2-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo a partir de 3,3-dimetil-4,6,6-tribromo-7,7,7-trifluoroheptanoato de etilo.

15 RMH (CCl₄) ppm. 1,10-1,40 (m, 9H); 1,60-2,44 (m, 2H); 3,96-4,28 (m, 2H); 5,96-7,26 (m, 1H).

iv. (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo a partir de 3,3-dimetil-7,7,8,8,8-pentafluoro-4,6,6-triclorooctanoato de etilo.

20 RMH (CCl₄) ppm. 1,15-2,53 (complejo, 11H); 3,92-4,30 (m, 2H); 6,12 y 6,92 (dd, 1H).

v. (+)-cis/trans-3-(2,4-dicloro-3,3,4,4-tetraclorobut-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo a partir de 3,3-dimetil-7,7,8,8-tetrafluoro-4,6,6,8-tetraclorooctanoato de etilo.

25

Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

5 Se calentó a la temperatura de reflujo durante un período de 10 horas una mezcla de (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo (0,52 g), ácido acético glacial (2,52 ml), ácido bromhídrico (48% p/v; 3,36 ml), y agua (1,12 ml). Después de enfriar la mezcla se la diluyó con
10 agua (50 ml) y se extrajo varias veces con éter dietílico. Se combinaron los extractos, se lavaron con agua, se deshidrataron sobre sulfato de sodio anhidro, y se concentraron por evaporación del éter a presión reducida. El aceite residual, según el análisis espectroscópico, consistía princi-
15 palmente de ácido (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Ejemplo 15

20 Este ejemplo ilustra la conversión de ácido (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico en su cloruro ácido.

Se calentó a la temperatura de reflujo durante un período de 2 horas una mezcla de ácido (+)-cis/trans-3-(3,3,3-

trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclo-
propano carboxílico (0,4 g) y cloruro de tionilo (5,0 ml),
después de lo cual se eliminó el exceso de cloruro de tio-
nilo por destilación bajo presión reducida, dejando (+)-cis/
5 trans-1-clorocarbonil-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometil-
prop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano.

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-alfa-
ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-tri-
10 fluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxi-
lato llamado en la presente Producto N° 1.

Al residuo de (+)-cis/trans-1-clorocarbonil-3-
(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-di-
15 metilciclopropano (obtenido en el ejemplo 15) se agregó una
mezcla de piridina (0,12 g) y alcohol de (+)-alfa-ciano-3-
fenoxibencilo (0,33 g) y la mezcla así obtenida se agitó du-
rante 16 horas a la temperatura ambiente. Se agregó agua
(20 ml) y se extrajo la mezcla con éter dietílico (3 x 10
ml). Se lavaron los extractos combinados con agua, solución
20 saturada de bicarbonato de sodio y agua, y se deshidrataron
sobre sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el éter
por evaporación a presión reducida, se sometió el aceite re-
sidual a cromatografía preparatoria de capas gruesas usando
2 mm de espesor de sílice sobre vidrio con cloroformo de

5. solvente, obteniendo (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato (Rf 0,53), que contenía aproximadamente un 20% del isómero cis y un 80% del isómero trans. Datos espectrales: infrarrojo, 1755, 1680, 1600, 1490, 1300, 1160; RMN, 0,9-2,5 τ , 6,0-6,15 τ , 6,35-7,2 τ ; espectro de masa, M⁺ 483 (275, 259, 231, 209, 208, 181).

Ejemplo 17

10. Este ejemplo ilustra la preparación de ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

15. Se calentó a la temperatura de reflujo durante un período de 10 horas una mezcla de (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de etilo (0,52 g), ácido acético glacial (2,52 ml), ácido bromhídrico (48% p/v; 3,36 ml) y agua (1,12 ml). Después de enfriada se diluyó la mezcla con agua (50 ml) y se extrajo varias veces con éter dietílico. Se combinaron los extractos, se lavaron con agua, se deshidrataron sobre sulfato de sodio anhidro, y se concentraron por evaporación del éter a presión reducida. El aceite residual, según el análisis espectroscópico, consistía principalmente de ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

20.

Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra la conversión de ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico en su cloruro ácido.

5 Se calentó a la temperatura de reflujo durante un período de 2 horas una mezcla de ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (0,4 g) y cloruro de tionilo (5,0 ml). Se eliminó luego el exceso de cloruro de tionilo por destilación
10 bajo presión reducida, dejando (+)-cis/trans-1-clorocarbenilo-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano.

Ejemplo 19

15 Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato llamado en la presente Producto N° 6.

20 Se agregó al residuo de (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetil ciclopropano (obtenido en el ejemplo 18) una mezcla de piridina (0,12 g) y alcohol de (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil(0,33 g) y se agitó la mezcla así obtenida durante 16 horas a la temperatura ambiente. Se agregó agua (20 ml) y se extractó la mezcla con éter dietílico (3 x 10 ml). Se lavaron los extractos combi-

- 5 nados con agua, solución saturada de bicarbonato de sodio y agua y se deshidrataron sobre sulfato de sodio anhidro. Después de eliminado el éter por evaporación a presión reducida se sometió el residuo a cromatografía preparatoria de capas gruesas usando 2 mm de espesor de sílice sobre vidrio con cloroformo como eluyente, para obtener (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato (Rf 0,52), y los isómeros trans correspondientes (Rf 0,42), cada uno de los
- 10 cuales contenía aproximadamente entre un 90 y un 95% del isómero Z. Datos espectrales: infrarrojo (CHCl₃) 1740, 1660, 1590, 1480, 1460 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 6,90-7,50 τ, 1,60-2,70 τ, 1,50-1,00 τ, y picos específicos a 6,3 τ (H bencílico), 6,85, 6,50, 6,11 y 5,84 τ (H vinílico) tentativamente asignados a los isómeros cis-Z, cis-E, trans-Z y trans-E, respectivamente.
- 15

Ejemplo 20

- Empleando procedimientos similares a los ilustrados en los ejemplos 14 y 17 se prepararon los siguientes
- 20 ácidos carboxílicos a partir de los ésteres correspondientes.

1. ácido (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico. Infrarrojo (película líquida) 3500-2400, 1700, 1665 cm⁻¹.

ii. ácido (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

RMN (CCl_4) ppm. 1,30-1,50 (m, 6H); 1,70-2,60 (complejo, 2H); 5,70-7,13 (complejo, 3H).

iii. ácido (+)-cis/trans-3-(E/Z-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

RMN (CCl_4) ppm. 1,22-1,44 (m, 6H); 1,6-2,3 (m, 5H); 5,36-6,6 (m, 1H); 11,9 (s, 1H).

iv. ácido (+)-cis/trans-3-(3-cloro-3,3-difluoro-2-cloro-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

RMN (CCl_4) ppm. 1,24-1,42 (m, 6H); 1,80-2,68 (m, 2H); 6,16 y 7,12 (dd, 1H); 11,6 (s, 1H).

v. ácido (+)-cis/trans-3-(E/Z-3,3-difluoro-2-cloro-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Infrarrojo (CHCl_3) 3450-2500, 1705, 1675 cm^{-1} .

vi. ácido (+)-cis/trans-3-(2-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Infrarrojo (CHCl_3) 3400-2450, 1700, 1650, 1275, 1140 cm^{-1} .

vii. ácido (+)-cis/trans-3-(3-cloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Infrarrojo (película de aceite) 3400-2200, 1700, 1450, 1140, 1070 cm^{-1} .

viii. ácido (+)-cis/trans-3-(2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

5/

Infrarrojo (CHCl_3) 3400-2200, 1700 cm^{-1} .

ix. Al enfriar una solución concentrada de los ácidos cis y trans mezclados en hexano se precipitó ácido puro (+)-cis-3-(2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

10

RMN (CDCl_3) ppm. 1,24 (s, 6H); 1,80-2,25 (m, 2H); 6,73 (d, 1H).

x. ácido (+)-cis/trans-3-(3-cloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

15

RMN (CDCl_3) ppm. 1,10-1,50 (m, 6H); 1,68-2,58 (m, 2H); 6,14 y 6,85 (dd, 1H).

xi. ácido (+)-cis/trans-3-(2,4-dicloro-3,3,4,4-tetrafluorobut-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

20

Ejemplo 21

Se convirtieron los diversos ácidos carboxílicos del ejemplo 20 en productos de ésteres insecticidas de acuerdo con la fórmula I haciendo reaccionar los cloruros ácidos

con alcohol de 3-fenoxibencilo, alcohol de (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencilo o alcohol de (+)-alfa-etinil-3-fenoxibencilo. Los productos de estas reacciones (aquí llamados productos Nos. 2 a 5 y 7 a 29) son en su mayoría mezclas de más de una de los compuestos del Cuadro I, como se indica a continuación.

5

Producto N° 2: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 1 y 1 parte del compuesto N° 2.

10

RMA (CCl₄) ppm. 1,20-1,40 (m, 6H); 1,80-2,30 (m, 2H); 6,17-6,37 y 6,85-7,42 (m, 11H).

15

Producto N° 3: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es el compuesto N° 2 solamente.

20

Producto N° 4: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis-3-(3,3,3-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es el compuesto N° 1 solamente.

25

Producto N° 5: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mez-

cia de 19 partes del compuesto N° 31 y 1 parte del compuesto N° 32.

5
Producto N° 7: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 11 partes del compuesto N° 3 y 14 partes del compuesto N° 4.

10
RMN (CCl₄) ppm. 1,18-1,40 (m, 6H); 1,75-2,55 (m, 2H); 5,15 (s, 2H); 6,30 y 6,70-7,40 (dm, 10H).

15
Producto N° 8: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de los compuestos Nos. 15, 16, 17 y 18 (composición indeterminada).

Infrarrojo (película líquida) 1745, 1665, 1595 cm⁻¹.

20
Producto N° 9: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(2,2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 39 y 1 parte del compuesto N° 41.

25
RMN (CDCl₃) ppm. 1,20-1,37 (m, 6H); 1,73-2,50 (m, 2H); 5,10 (d, 2H); 6,12 y 6,88-7,48 (dm, 10H).

5
Producto N° 10: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans 3-(Z/E-2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 19 partes del compuesto N° 43 1 parte del compuesto N° 44, 19 partes del compuesto N° 45 y 1 parte del compuesto N° 46.

10
RME (CCl₄) ppm. 1,18-1,45 (m, 6H); 1,73-2,50 (m, 2H); 6,32 (m, 1H); 6,08 y 6,81 (dd, 1H); 6,90-7,44 (m, 9H).

15
Producto N° 11: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis-3-(Z/E-2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 19 partes del compuesto N° 43 y 1 parte del compuesto N° 44.

RME (CCl₄) ppm. 1,18-1,40 (m, 6H); 1,92-2,32 (m, 2H); 6,31 (d, 1H); 6,81 (d, 1H); 6,90-7,45 (m, 9H).

20
Producto N° 12: 3-fenoxibencil (+)-cis-3-(Z/E-2,3-dicloro-3,3-difluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 19 partes del compuesto N° 39 y 1 parte del compuesto N° 40.

25
RME (CCl₄) ppm. 1,05-1,48 (m, 6H); 1,84-2,38 (m, 2H); 5,02 (s, 2H); 6,72-7,45

(m, 10H).

Producto N° 13:

(+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 19, 9 partes del compuesto N° 20, 1 parte del compuesto N° 21 y 9 partes del compuesto N° 22.
RMN (CCl₄) ppm. 1,22-1,40 (m, 6H); 1,60-2,30 (m, 5H); 5,2-6,45 (m, 1H).

5

10 Producto N° 14:

3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z-E-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 23, 9 partes del compuesto N° 24, 1 parte del compuesto N° 25 y 9 partes del compuesto N° 26.
RMN (CCl₄) ppm. 1,22-1,40 (m, 6H); 1,58-2,2 (m, 5H); 5,02 (s, 2H); 5,2-6,45 (m, 1H); 6,85-7,42 (m, 9H).

15

Producto N° 15:

(+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z-3-cloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 47 y 1 parte del compuesto N° 48.
RMN (CCl₄) ppm. 1,15-1,40 (m, 6H); 1,65-2,40 (m, 2H); 5,08, 5,39, 5,80 y 6,12 (4d,

20

25

1H); 6,35 (m, 1H); 6,92-7,50 (m, 9H).

5
Producto N° 16: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis-3-(Z-3-cloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es el compuesto N° 47.

RMN (CCl₄) ppm. 1,18-1,40 (m, 6H); 1,85-2,33 (m, 2H); 5,80 y 6,11 (dd, 1H); 6,35 (d, 1H); 6,95-7,60 (m, 9H).

10
Producto N° 17: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z-3-cloro-2,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 49 y 1 parte del compuesto N° 50.

15
RMN (CCl₄) ppm. 1,15-1,30 (m, 6H); 1,65-2,40 (m, 2H); 5,10, 5,40, 5,92 y 6,23 (m, 3d, 3H); 6,90-7,45 (m, 9H).

20
Producto N° 18: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 1 parte del compuesto N° 1 y 2 partes del compuesto N° 2.

25
Producto N° 19: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3-difluoro-2-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 3 partes del compuesto N° 5 y 2 par-

tes del compuesto N° 6.

RMH (CCl₄) ppm. 1,18-1,37 (m, 6H); 1,60-2,45 (m, 2H); 5,03-5,1 (m, 2H); 5,13-7,47 complejo, 12H).

5 Producto N° 20: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans 3-(3,3-difluoro-2-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 3 partes del compuesto N° 7 y 2 partes del compuesto N° 8.

10 RMH (CCl₄) ppm. 1,20-1,40 (m, 6H); 1,80-2,47 (m, 2H); 6,17-6,37 y 6,85-7,43 (m, 13H).

15 Producto N° 21: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 9 partes del compuesto N° 35, 1 parte del compuesto N° 36, 6 partes del compuesto N° 37 y 4 partes del compuesto N° 38

20 Producto N° 22: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans 3-(Z-2,4-dicloro-3,3,4,4-tetrafluorobut-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 9 partes del compuesto N° 51 y 1 parte del compuesto N° 52.

25 Producto N° 23: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-trans-3-(Z-2-cloro-3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-en-1-

11)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es el compuesto N° 53.

RMN (CCl₄) ppm. 1,16-1,42 (m, 6H); 1,74-2,60 (m, 2H); 5,98-6,40 y 6,77-7,55 (ma, 1H).

5

Producto N° 24: 3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3-cloro-3,3-difluoro-2-clorodifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 7 partes del compuesto N° 9 y 13 partes del compuesto N° 10.

10

RMN (CCl₄) ppm. 1,24-1,42 (m, 6H); 1,76-2,60 (m, 2H); 5,02 (s, 2H); 6,16 y 7,12 (dd, 1H); 6,76-7,40 (m, 9H).

Producto N° 25: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3-cloro-3,3-difluoro-2-clorodifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 7 partes del compuesto N° 11 y 13 partes del compuesto N° 12.

15

RMN (CCl₄) ppm. 1,24-1,42 (m, 6H); 1,84-2,70 (m, 2H); 6,16 y 7,12 (dd, 1H); 6,36 (ss, 1H); 6,90-7,50 (m, 9H).

20

Producto N° 26: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z/E-3,3-difluoro-2-cloro-difluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano

25

carboxilato es una mezcla de composición indeterminada que contiene los compuestos Nos. 27, 28, 29 y 30.

RMN (CCl_4) ppm. 1,24-1,52 (m, 6H); 1,76-2,70 (m, 2H); 5,6-7,6 (m, 12H).

5
Producto N° 27: (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-

3-(Z/E-2-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 10 partes del compuesto N° 54, 1 parte del compuesto N° 55, 10 partes del compuesto N° 56 y 1 parte del compuesto N° 57.

10
RMN (CCl_4) ppm. 1,24-1,50 (m, 6H); 1,75-2,55 (m, 2H); 5,96-7,26 (m, 1H); 6,36-6,56 (m, 1H); 7,0-7,6 (m, 9H).

15
Producto N° 28: (+)-alfa-etinil-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(Z/E-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxila-

20
to es una mezcla de 10 partes del compuesto N° 58, 1 parte del compuesto N° 59, 10 partes del compuesto N° 60 y 1 parte del compuesto N° 61.

25
RMN (CCl_4) ppm. 1,16-1,44 (m, 6H); 1,64-2,56 (m, 3H); 5,7-7,0 (m, 1H); 1,64-2,56 (m, 3H); 5,7-7,0 (m, 1H); 6,28-6,40 (m, 1H);

6,70-7,40 (m, 9H).

5
Producto N° 29: (+)-alfa-etinil-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato es una mezcla de 2 partes del compuesto N° 13 y 3 partes del compuesto N° 14.

10
RMN (CCl₄) ppm. 1,16-1,44 (m, 6H); 1,76-2,56 (m, 3H); 6,12-7,04 (m, 1H); 6,24-6,40 (m, 1H); 6,76-7,36 (m, 9H).

Ejemplo 22

15
Este ejemplo ilustra las propiedades insecticidas del (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato (conteniendo 60% de isómeros cis) (producto N° 6) y (+)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (+)-cis/trans-3-(3,3,3-trifluoro-2-trifluorometilprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato (conteniendo 20% del isómero cis) (producto N° 1) como ejemplos representativos de ésteres conforme a esta invención.

20
Se ensayó la actividad de los productos contra una variedad de plagas de insectos y otros invertebrados. Se usó cada producto en forma de preparaciones líquidas que contenían, en el caso del producto N° 1, 1000, 500, 125 y 62,5

5 ppm, y en el caso del producto N° 6, 50, 25, 12,5 y 6,25 ppm por peso del producto. Se hicieron las preparaciones disolviendo el compuesto en una mezcla de solventes que consistía de 4 partes por volumen de acetona y 1 parte por volumen de alcohol de diacetona. Luego se diluyeron las soluciones con agua que contenía 0,01% por peso de un agente humectante vendido con el nombre comercial de "LISSAPOL" MX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración requerida del compuesto. "Lissapol" es una marca registrada.

10 El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada plaga fue básicamente el mismo y consistió en sustentar varias plagas en un medio que generalmente era una planta huésped o un alimento del cual se nutren las plagas y tratar, ya sea el medio o las plagas, o ambas cosas, con las preparaciones.

15 Luego se evaluó la mortalidad a intervalos que oscilaron entre uno y tres días después del tratamiento.

20 En los Cuadros II y III se indican los resultados de los ensayos. La primera columna de los cuadros indica el nombre de la especie de plaga. Cada una de las columnas subsiguientes indica la planta o medio huésped que la sustentaba, el número de días que pasaron después del tratamiento antes de evaluar la mortalidad de las plagas, y los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones indicadas

25

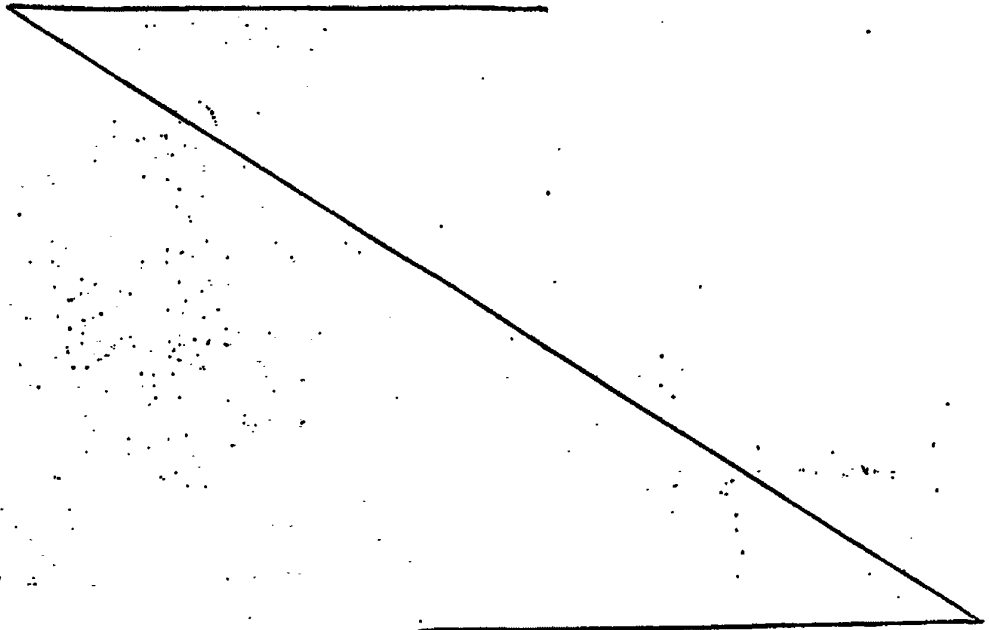
anteriormente. La evaluación se expresa en números de 0 a 3.

- 0 representa menos de 30% de mortalidad
- 1 representa entre un 30% y un 49% de mortalidad
- 2 representa entre un 50% y un 90% de mortalidad
- 3 representa más del 90% de mortalidad

Un guión (-) indica que no se efectuó ensayo alguno. "Ensayo de contacto" indica que tanto las plagas como el medio fueron tratados, y "ensayo residual" indica que se trató el medio antes de su infestación con las plagas.

El Cuadro II indica los resultados del producto N° 1, y el Cuadro III los del producto N° 6.

10



CUADRO II

Especie de plaga	Medio de sustentación	N° de días	Tasa de aplicación (ppm)			
			1000	500	125	62,5
<u>Tetranychus telarius</u> araña roja, adultas	Chauchas	3	3	3	3	3
<u>Aphis fabae</u> (áfidos negros)	Habas	2	3	3	3	3
<u>Megoura viciae</u> (áfidos verdes)	Habas	2	3	3	3	3
<u>Aedes aegypti</u> (mos- quitos adultos)	Madera terciada	1	3	3	3	3
<u>Musca domestica</u> (mos- ca común - ensayo de contacto)	Leche/ azúcar	2	3	3	3	3
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra, lar- vas) - ensayo de con- tacto	Mostaza	3	3	3	3	3
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajo de la mos- taza-ensayo residual)	Cereales	3	3	3	3	3
<u>Musca domestica</u> (mos- ca común - ensayo residual)	Madera terciada	3	3	3	3	3
<u>Calandra granaria</u> (escarabajo de los cereales - ensayo residual)	Cereales	3	3	3	3	-

CUADRO III

Especie de plaga	Medio de sustentación	Nº de días	Tasa de aplicación (ppm)			
			50	25	12,5	6,25
<u>Tetranychus telarius</u> araña roja, adultas	Chauchas	3	2	2	2	1
<u>Aphis fabae</u> (áfidos negros)	Habas	2	3	3	3	3
<u>Macgoura viciae</u> (áfidos verdes)	Habas	2	3	3	3	3
<u>Aedes aegypti</u> (mos- quitos adultos)	Madera terciada	1	3	3	2	2
<u>Musca domestica</u> (mos- ca común - ensayo de contacto)	Lecha/ azúcar	2	3	3	3	3
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra, lar- vas) - ensayo de con- tacto	Mostaza	3	3	3	3	3
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajo de la mos- taza-ensayo residual)	Cereales	3	3	3	3	3
<u>Musca domestica</u> (mos- ca común - ensayo residual)	Madera terciada	3	3	2	2	0

Ejemplo 23

5 Este ejemplo ilustra las propiedades insecticidas de los productos del ejemplo 21. Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones que las del ejemplo 22. Los resultados se consignan en el Cuadro IV como porcentaje de mortalidad de las plagas a una sola tasa de aplicación por cada producto.

Los símbolos empleados en el Cuadro IV tienen los siguientes significados:

10 "P N°" indica el número del producto, tal como se define en el ejemplo 21.

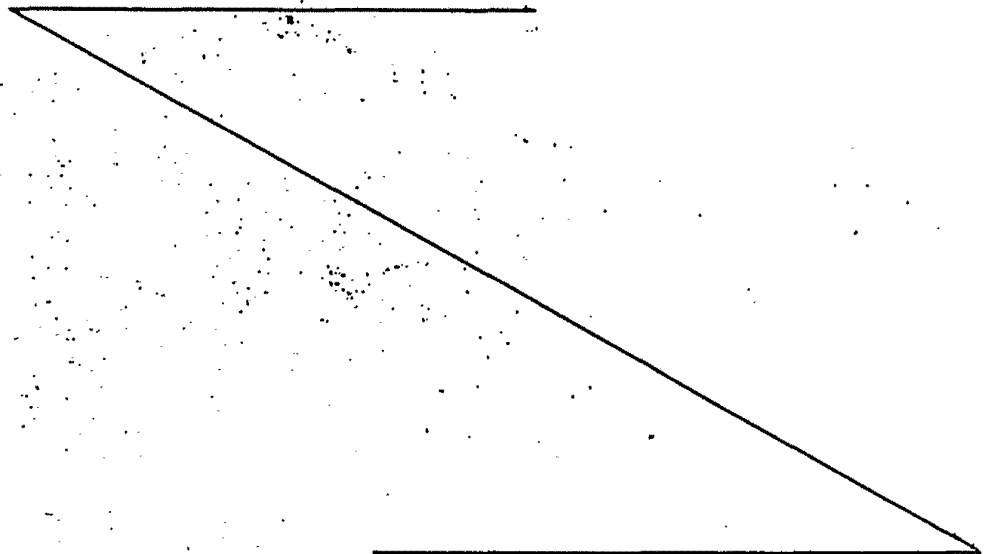
"Tasa" indica la concentración expresada en partes por millón del ingrediente activo en las preparaciones usadas en el ensayo.

15 Las letras "A" a "N" indican la especie de plaga empleada en el ensayo, como sigue:

- "A" - Tetranychus telarius (araña roja - adultas)
- "B" - Tetranychus telarius (araña roja - huevos)
- "C" - Aphis fabae (áfidos blancos)
- 20 "D" - Myzourus viceae (áfidos verdes)
- "E" - Aedes aegypti (mosquito)
- "F" - Musca domestica (mosca común) - actividad de contacto
- 25 "G" - Musca domestica (mosca común) - actividad residual

- 5 *H* - Plutella xylostella - actividad residual
 (3 días)
- *I* - Plutella xylostella - actividad residual
 (10 días)
- *J* - Phaedon cochleariae (escarabajo de la
 mostaza)
- *K* - Calandra granaria (escarabajo de los cerea-
 las)
- 10 *L* - Tribolium castaneum (escarabajo de la harina)
- *M* - Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del
 algodonero)

15 Un asterisco (*) en el cuadro indica que además de
 la mortalidad indicada todos los insectos vivos restantes
 estaban severamente afectados y presumiblemente hubiesen
 muerto si se hubiese prolongado el ensayo.



P. No	ZVSA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	50	50	40	100	100	80	70	0	0	0	80	0	25	11
2	100	100	90	100	100	100	100	60	80	100	60	100	25	-
3	100	100	0	100	100	100	100	20	50	70	0	80	36	-
4	100	100	90	0	100	100	100	100	100	-	40	85	54	-
5	50	50	100	100	100	100	100	60	100	-	80	100	83	-
6	50	50	60	70	100	100	100	100	100	-	100	100	15	-
7	100	100	58	0	100	100	100	90	100	100	-	100	69	35
8	100	100	80	0	100	100	100	50	100	80	100	50	21	17
9	25	25	20	0	90	100	100	20	100	-	0	-	-	-
10	25	25	20	0	100	100	25	100	0	20	67	-	25	0
11	25	25	20	0	100	100	66	100	0	0	80	0	-	-
12	25	25	0	0	100	100	33	100	0	100	-	0	28	0
13	25	50	0	100	100	70	0	20	0	-	10	35	0	100
14	25	0	0	90	100	40	0	70	0	-	0	0	0	100
15	25	60	0	100	100	100	40	0	70	-	0	0	0	100
16	25	20	0	95	40	30	0	50	0	-	0	0	0	100
19	25	20	0	100	100	30	30	40	-	-	0	0	0	100
20	25	0	0	95	100	20	50	0	10	-	0	0	0	100
21	50	60	0	100	100	90	20	100	100	100	100	85	100	60
22	25	50	100	100	100	0	20	0	80	90	80	0	0	20
23	25	0	0	100	100	0	100	0	100	-	50	0	0	0
26	250	0	0	100	100	100	100	10	-	-	20	-	-	0
27	25	99	99	100	100	100	100	100	100	-	100	-	-	100
28	50	0	0	100	100	100	100	73	-	-	90	-	-	100
29	50	0	0	100	100	100	100	56	-	-	90	-	-	80

QUADRO IV

Ejemplo 24

Este ejemplo ilustra la actividad ixodícida del producto N° 2 y del producto N° 6 contra las garrapatas del ganado (Boschilus microplus).

Se preparó una suspensión de cada producto molien-
do en molino de bolas 10 partes del producto con 985 partes
de agua y 5 partes de "Teric" N9 ("Teric" es una marca re-
gistrada y "Teric" N9 es un agente activo superficialmente
no iónico, obtenido condensando nonilfenol con óxido de
etileno en una proporción molar de 1:9) para obtener una
composición que contenía 1,0% del ingrediente activo. Luego
se diluyó con agua una porción de cada una de las suspen-
siones precedentemente mencionadas para obtener composicio-
nes que contenían 0,1% y 0,01% de ingrediente activo.

Se ensayó la eficacia de cada uno de los produc-
tos en garrapatas hembras adultas atiborradas de la cepa
"Yserongpilly" aplicando a unas veinte garrapatas una micro-
gota cada una de la suspensión de la concentración apropia-
da. Después de 14 días se evaluó el resultado mediante el
recuento de la mortalidad, contando los huevos puestos por
las garrapatas y el porcentaje de los huevos que habían dado
cría. Los resultados se indican en el Cuadro V.

Se ensayó la eficacia de cada uno de los productos
en larvas de garrapatas de la cepa "Yserongpilly" del si-
guiente modo: se empapó una hoja de papel de filtro en la

suspensión de la concentración apropiada y luego se dejó secar. El papel tratado se dobló en forma de sobre y se encerraron en él aproximadamente 100 larvas de garrapatas de la cepa mencionada. A las 48 horas de encerradas en el sobre se hizo un recuento de la mortalidad de las larvas y se evaluó la mortalidad según una escala de 0 a 5, donde

5

- 0 representa una mortalidad del 0 al 20%
- 1 representa una mortalidad del 20 al 50%
- 2 representa una mortalidad del 50 al 80%
- 3 representa una mortalidad del 80 al 95%
- 4 representa una mortalidad del 95 al 99%
- 5 representa una mortalidad del 100%

10

Los resultados se indican en el Cuadro V.

En otro ensayo se preparó una emulsión de cada uno de los productos, mezclando 25 partes del compuesto con 75 partes de ciclohexanona y 25 partes de "Teric" K9 y diluyendo la mezcla con agua para obtener 10.000 partes por volumen de la emulsión. Se roció cada una de las emulsiones así obtenidas hasta que goteara sobre terneros fuertemente infestados con garrapatas de la cepa resistente "Biarra" en diversas etapas de desarrollo. Se evaluó la eficacia de cada uno de los productos del siguiente modo:

15

20

1. Al poco tiempo de rociar los terneros se recogieron todas las garrapatas hembras adultas plenamente atiborradas. Luego se las colocó en una fuente Petri en una incubadora para evaluar la mortalidad sobre la base de la capacidad para poner huevos, y, si pusieron huevos, la viabilidad de éstos demos-

25

trada por el nacimiento de las larvas viables. Las adultas atiborradas, si las había, se recogieron también a las 24 y 48 horas de haberlas rociado y se efectuó la misma evaluación de la mortalidad. Esta evaluación se menciona como "Mortalidad - Adultas atiborradas", y los resultados se consignan en el Cuadro VI.

5

ii- Con intervalos de un día se inspeccionaron zonas predeterminadas de muestra en cada ternero para observar el efecto del ingrediente activo sobre los adultos inmaduros y las ninfas. Esta evaluación se calificó con la escala de 0 a 5 definida en el ejemplo 3 y se designa "Mortalidad - adultos inmaduros" y "Mortalidad - ninfas". Los resultados se consignan en el Cuadro VI.

10

15

El símbolo "-" se usa para indicar que no había adultos atiborrados presentes.

En estos ensayos se usó como estándar (3-fenoxibencil-(-)-cis/trans-3(2,2-diclorovinil)-2-dimetilciclopropano carboxilato de permetrin.

20

CUADRO V

ACTIVIDAD IXODICIDA IN VITRO EN ADULTOS Y LARVAS

Producto	% mortalidad de adultos		Tasa de mortalidad en larvas		
	1% i.a.	0,1% i.a.	1% i.a.	0,1% i.a.	0,01% i.a.
2	100	90	5	5	1
6	100	100	5	5	5

CUADRO VI

ACTIVIDAD IXCODICIDA IN VITRO EN ADULTOS ATIBORRADOS,
ADULTOS INMADUROS Y NINFAS

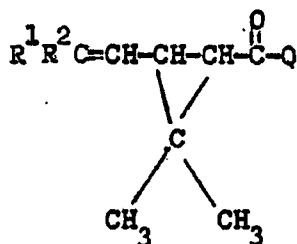
Producto	% ingrediente activo	M O R T A L I D A D		
		Adultos atiborrados (% 24 h/24 h 48 h	Adultos inmaduros ^x	Ninfas ^x
2	0,05	-/-/-	5	5
2	0,025	-/-/-	5	5
2	0,02	-/-/-	5	4
2	0,01	-/-/-	5	5
2	0,005	-/-/-	5	4
2	0,0025	-/-/-	4	3
6	0,02	-/-/-	5	5
6	0,01	-/-/-	5	5
6	0,005	-/-/-	5	5/4
6	0,0025	-/-/-	5	5/4
Fenmetrin	0,1	-/-/-	5	5
Fenmetrin	0,05	-/-/-	5	5
Fenmetrin	0,01	20/60/-	3	1

5

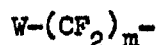
10 Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

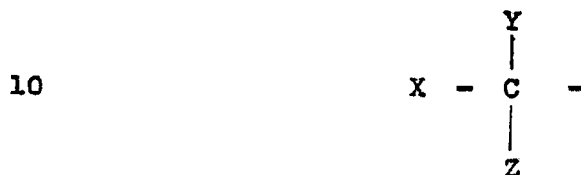
1.- Procedimiento para preparar derivados de ciclopropano, de fórmula:



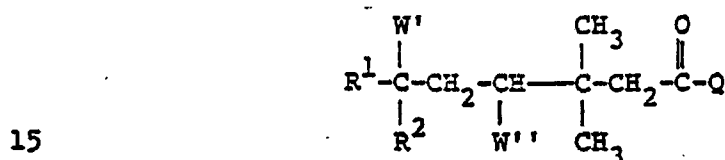
5 en la que uno de los radicales R^1 y R^2 es un grupo de fórmula:



en donde W es un átomo de hidrógeno, fluor o cloro y m tiene el valor de 1 ó 2, y el otro radical R^1 ó R^2 es un átomo de fluor, cloro o bromo, o un grupo de fórmula:



en donde cada X, Y y Z es independientemente un átomo de hidrógeno, fluor o cloro; y Q es un grupo alcoxi inferior con hasta 6 átomos de carbono; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



en la que R^1 , R^2 y Q se definen como anteriormente y W^1 y W^2 representan cada uno flúor, cloro o bromo, a condición de que W^1 sea bromo cuando R^2 es bromo, con al menos 2 equivalentes molares de una base.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base es un alcóxido inferior de metal alcalino que contiene hasta 6 átomos de carbono.

10

3.- Procedimiento para preparar derivados de ciclopropano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 79 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 ABR. 1978
AMERICAN CYANAMID COMPANY.
J. M. GOMEZ ACEBU Y POMBU
P. p. Firmado: J. Suarez DIAZ

