



ESPAÑA

ES (11) 484576 (10) AI
FECHA DE PRESENTACION 28 SET, 1979

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 28 42 542.5	29 de septiembre de 1.978	Rep. Federal Alemana
<i>CO2C 69/74, CO2C 121/75, CO2C 67/08, A01N 9/24</i>		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE FENOXIBENCILLO DEL ACIDO BROMOESTIRILCICLOPROPAN CARBOXILICO SUSTITUIDOS, DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA.

(71) SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk,

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Rainer Fuchs., Pro.Dr.Hellmut Hoffmann., Dr.Ingeborg Hammann.,
Dr. Bernhard Homeyer., Dr. Wilhelm Stendel.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a nuevos ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestirilciclopropancarboxílico a procedimientos y a productos intermedios para su obtención, así como a su empleo como insecticidas y acaricidas.

5

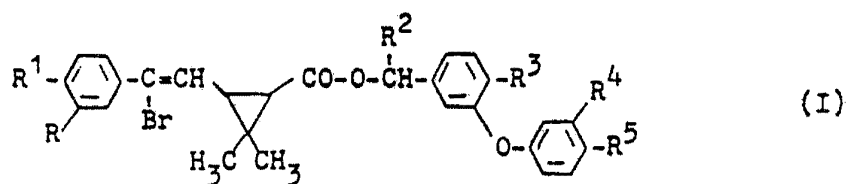
Es conocido que determinados ésteres de fenoxibencilo del ácido estiril-ciclopropancarboxílico, tales como por ejemplo el éster de (3-fenoxibencilo) del ácido 3-(2-fenil-vinil)- y 3-(2-cloro-2-fenil-vinil)-2,2-dimetil-ciclopropancarboxílico tienen eficacia insecticida y acaricida (véase publicación alemana DOS 2.738.150). El efecto de estos compuestos, sin embargo, no siempre es satisfactorio, en especial con concentraciones de sustancia activa y cantidades de aplicación bajas.

10

Objeto de la presente invención son

15

- 1) Nuevos ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestiril-ciclopropancarboxílico sustituidos, de fórmula I

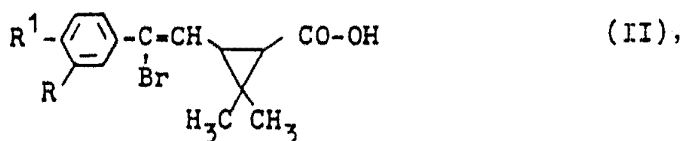


donde R significa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi, R¹ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, o junto con R significa metilendioxi, R² significa hidrógeno ciano o etinilo, R³, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y

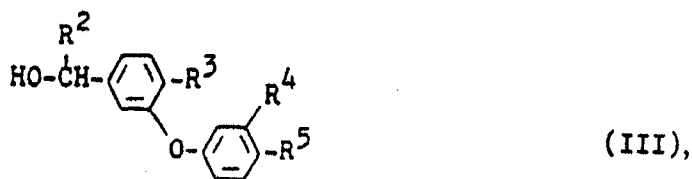
20

significan hidrógeno o halógeno, bajo la condición de que como mínimo uno de los restos R^3 , R^4 ó R^5 sea halógeno;

- 2) Un procedimiento para la obtención de ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestirilciclopropancarboxílico de fórmula I, que se caracteriza porque ácidos bromoestirilciclopropancarboxílicos de fórmula II



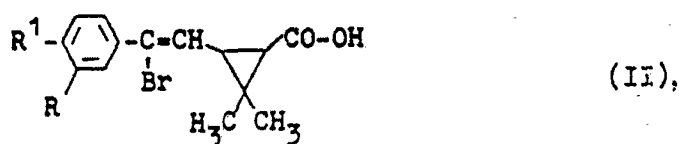
donde R y R^1 tienen el significado indicado bajo 1), ó los derivados reactivos del mismo, se hacen reaccionar con alcoholes fenoxibencílicos sustituidos de fórmula III



donde R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado arriba indicado, o con derivados reactivos de los mismos, en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, bajo empleo de uno o varios diluyentes;

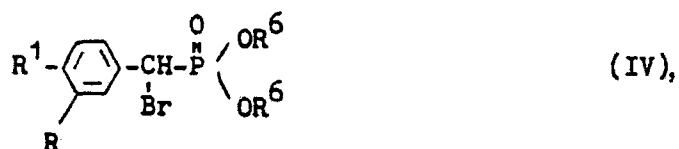
- 3) Nuevos ácidos bromoestirilciclopropancarboxílicos de

fórmula II



donde R y R¹ tienen el significado indicado bajo 1);

- 4) Un procedimiento para la obtención de ácidos bromoestiril-ciclopropanocarboxílicos de fórmula II, caracterizado por-
 5 que ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula
 IV

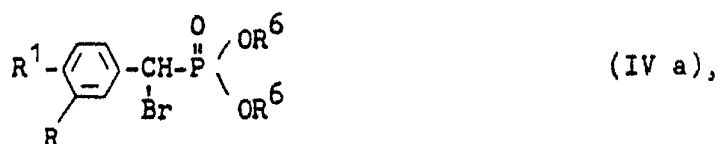


- donde R y R¹ tienen el significado indicado bajo 1) y
 10 R⁶ significa alquilo ó fenilo, o ambos restos R⁶ juntos
 están por alcandilo, se hacen reaccionar con ésteres de
 ácido formil-ciclopropanocarboxílico de fórmula V



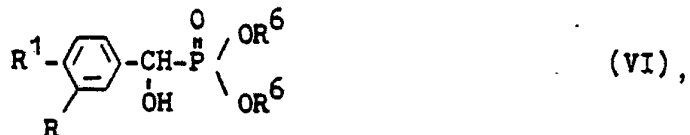
donde R^7 significa alquilo, en presencia de bases y, en caso dado empleando diluyentes, y los ésteres de ácido bromoestiril-ciclopropancarboxílico, así formados, se saponifican según métodos conocidos, por ejemplo, por calentamiento con hidróxido sódico en alcohol acuoso a los correspondientes ácidos bromoestiril-ciclopropancarboxílicos de fórmula II;

- 5) Nuevos ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula IVa



donde R tiene el significado indicado bajo 1), R^1 significa hidrógeno, halógeno, alcoxi, alquiltio ó junto con R están por metilendioxi y R^6 tiene el significado indicado bajo 4);

- 15 6) Un procedimiento para la obtención de ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula IV, caracterizado porque ésteres de ácido α -hidroxi-bencil-fosfónico de fórmula VI



donde R, R¹ y R⁶ tienen el significado indicado bajo 1) ó bien
 4), se hacen reaccionar con dibromo-trifenilfosforano, que,
 en caso dado, se produce in situ de trifenilfosfina y bromo,
 en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso
 5 dado, empleando un diluyente.

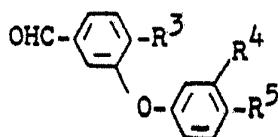
Los nuevos ésteres de fenoxibencilo del ácido
 bromoestiril-ciclopropanocarboxílico de fórmula (I) se ca-
 racterizan por una alta eficacia insecticida y acaricida.

10 Sorprendentemente muestran los ésteres de fe-
 noxibencilo del ácido bromoestiril-ciclopropanocarboxílico
 según la presente invención un efecto insecticida y acaricida
 considerablemente superior que los compuestos de constitución
 análoga e igual sentido de eficacia conocidos por el actual
 15 estado de la técnica.

Objeto de la invención son preferentemente
 los ésteres de ácido bromoestirilciclopropanocarboxílico de
 fórmula I, donde R significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo,
 metilo ó metoxi, R¹ significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo,
 20 metilo, metoxi, metiltio ó junto con R están por metilendióxi,

dado, empleando un diluyente.

5 Un procedimiento especialmente preferente para la obtención de los compuestos de fórmula (I), donde R² significa ciano, se caracteriza porque cloruros de ácido carboxílico de fórmula VII (arriba) se hacen reaccionar con fenoxibenzaldehidos sustituidos de fórmula VIII

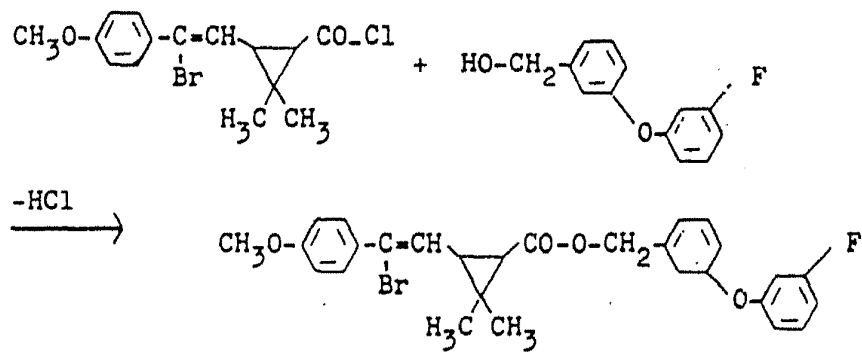


(VIII),

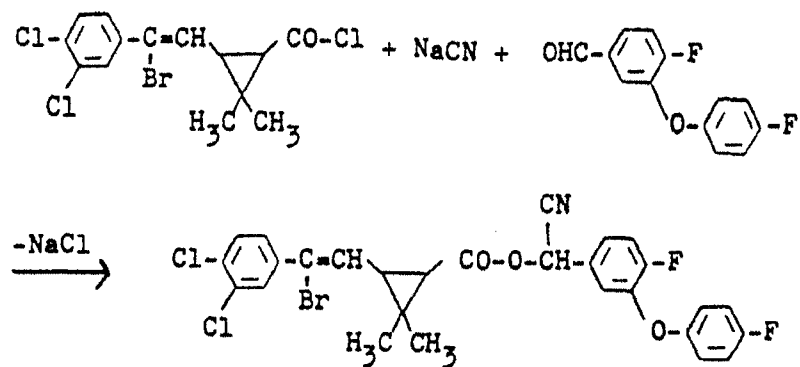
10 donde R³, R⁴ y R⁵ tienen el significado arriba indicado, en presencia de como mínimo la cantidad equimolar de cianuro alcalino (preferentemente cianuro sódico o potásico), en caso dado en presencia de un catalizador y, en caso dado, empleando diluyentes.

15 Empleando, por ejemplo, en la variante de procedimiento preferente (a) cloruro de ácido 3-(2-bromo-2-(4-metoxi-fenil)-vinil)-2,2-dimetil-ciclopropanocarboxílico y alcohol 3-(3-fluor-fenoxi)-bencílico y en la variante (b) cloruro de ácido 3-(2-bromo-2-(3,4-dicloro-fenil)-vinil)-2,2-dimetil-ciclopropanocarboxílico, cianuro sódico y 3-(4-fluor-fenoxi)-4-fluor-benzaldehido como productos de partida
20 se pueden representar las correspondientes reacciones mediante los siguientes esquemas de fórmulas:

(a)



(b)



Los productos de partida a emplear están definidos por las fórmulas (II), (III), (VII) y (VIII). Preferentemente significan aquí los restos R hasta R⁵ aquellos restos que se mencionaron como preferentes en la definición de los restos R hasta R⁵ en la fórmula (I).

Los ácidos bromoestirilciclopropanocarboxílicos (II) ó bien los correspondientes cloruros de ácido (VII) como sus derivados reactivos, a emplear como productos de partida, son nuevos.

Los ácidos carboxílicos de fórmula (II) se obtienen de los correspondientes ésteres de alquilo, preferentemente de los ésteres de metilo ó de etilo, por saponificación, es decir, por calentamiento durante varias horas a temperaturas entre 50 y 150°C, por ejemplo, con hidróxido sódico en alcohol acuoso. La elaboración se realiza en la forma usual por ejemplo, por extracción del alcohol en vacío, dilución con agua, acidificación de la fase acuosa, extracción con cloruro metilénico, secado de la fase orgánica y extracción del disolvente.

Los ésteres correspondientes a los ácidos carboxílicos de fórmula (II) se obtienen, como explicado más arriba, bajo (4) por reacción de ésteres de ácido α -bromobencil-fosfónico de fórmula IV (véase más arriba) con ésteres de ácido formil-ciclopropanocarboxílico de fórmula V (véase más arriba) en presencia de una base, tal como por ejemplo

metilato sódico y, en caso dado, empleando diluyentes, tales como por ejemplo etanol y tetrahidrofurano, a temperaturas entre -10 y $+50^{\circ}\text{C}$. La elaboración se puede realizar en la forma usual, por ejemplo, diluyendo la mezcla de reacción con agua, extrayendo con cloruro metilénico, secando la fase orgánica, extrayendo el disolvente y destilando en vacío el producto que queda.

Los cloruros de ácido de fórmula (VII) correspondientes a los ácidos carboxílicos de fórmula (II) se pueden obtener por reacción de los ácidos carboxílicos (II) con un agente de halogenización, tal como por ejemplo cloruro tióníco, en caso dado empleando un diluyente, tal como por ejemplo tetraclorocarbono, a temperaturas entre 10 y 100°C , y purificar por destilación en vacío.

Como ejemplos de los ácidos carboxílicos de fórmula (II) así como de los correspondientes cloruros de ácido (VII) y ésteres sean mencionados:

Ácido 3-(2-bromo-2-fenil-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(4-fluor-fenil)vinil)-, 3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3-bromo-fenil)-vinil), 3-(2-bromo-2-(4-bromo-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3-metil-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(4-metil-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3-metoxi-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(4-metiltio-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3,4-dicloro-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3,4-dimetil-fenil)-vinil)-, 3-(2-bromo-2-(3,4-dimetoxi-fenil)-vinil) y 3-(2-bromo-2-(3,4-metilendioxi-fenil)-vinil)-2,2-dimetil-ciclopropanocarboxílico,

así como los correspondientes cloruros de ácido, los ésteres de metilo y los ésteres de etilo.

Los ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico, a emplear como productos intermedios, están definidos por la fórmula (IV). Preferentemente aquí R y R¹ significan aquellos restos que se mencionaron como preferentes en la definición de los restos R y R¹ en la fórmula (I), y R⁶ significa preferentemente metilo, etilo, fenilo ó los dos restos R⁶ están juntos por 2,2-dimetil-1,3-propandiilo.

Como ejemplos sean mencionados: ésteres de dimetilo, de dietilo y de difenilo del ácido α -bromo-bencil-, α -bromo-4-fluor-bencil-, α -bromo-4-cloro-bencil-, α -bromo-3-bromo-bencil-, α -bromo-4-bromo-bencil-, α -bromo-3-metoxi-bencil-, α -bromo-4-metoxi-bencil-, α -bromo-4-metiltio-bencil-, α -bromo-3,4-dicloro-bencil-, α -bromo-3,4-dimetoxi-bencil- y α -bromo-3,4-metilendioxi-bencil-fosfónico.

Los compuestos de fórmula (IV) son en parte conocidos (R¹ = alquilo; véase Zh. Obsc. Khim. 39 (1969), 1253-1256).

Los ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula (IV) se obtienen, como mencionado más arriba bajo (6), por reacción de ésteres del ácido α -hidroxi-bencil-fosfónico de fórmula VI (véase más arriba) con dibromo-trifenilfosforano, que, en caso dado, se produce in situ de trifenil-

fosfina y bromo, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo piridina, en caso dado empleando un diluyente, tal como por ejemplo cloruro metilénico, a temperaturas entre -50 y $+50^{\circ}\text{C}$ (véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición (1960), tomo 5/4, páginas 404-405, Thieme Verlag, Stuttgart).

La elaboración se puede realizar según métodos usuales, por ejemplo, separando por el diluyente por destilación en vacío, digiriendo el residuo con éter, separando por succión del óxido trifenilfosfínico sin disolver y separando el éter por destilación en vacío. El producto en bruto que queda se puede purificar por destilación en vacío.

Los ésteres de ácido α -hidroxi-bencil-fosfónico, que se emplea como productos intermedios, están definidos por la fórmula VI (véase más arriba). Preferentemente están aquí R, R¹ y R⁶ por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes en la definición de los restos R, R¹ y R⁶ en la fórmula (IV).

Como ejemplos sean mencionados:
 éster de dimetilo, de dietilo y de difenilo del ácido α -hidroxi-bencil-, α -hidroxi-4-fluor-bencil-, α -hidroxi-4-cloro-bencil-, α -hidroxi-4-bromo-bencil-, α -hidroxi-3-bromo-bencil-, α -hidroxi-3-metoxi-bencil-, α -hidroxi-4-metoxi-bencil-, α -hidroxi-4-metiltio-bencil-, α -hidroxi-3,4-dicloro-bencil-, α -hidroxi-3,4-dimetoxi-bencil- y α -hidroxi-

3,4-metilendioxi-bencil-fosfónico.

Los ésteres de ácido α -hidroxi-bencil-fosfónico de fórmula VI son en parte conocidos. Se obtienen, en general, por reacción de aldehidos de fórmula IX

5



donde R y R¹ tienen el significado arriba indicado, con ésteres de ácido fosforoso de fórmula X



10

donde R⁶ tiene el significado arriba indicado, en caso dado en presencia de un catalizador, tal como por ejemplo trietilamina, a temperaturas entre 10 y 100°C (véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición (1963), tomo 12/1, páginas 475-483, Thieme Verlag, Stuttgart).

15

Como ejemplos de los aldehidos de fórmula (IX) que son compuestos conocidos, sean mencionados:
benzaldehido, 4-fluor-benzaldehido, 4-cloro-benzaldehido, 4-bromo-benzaldehido, 3-bromo-benzaldehido, 3-metoxi-benzaldehido, 4-metoxi-benzaldehido, 3,4-dicloro-benzaldehido, 3,4-

dimetoxi-benzaldehído y 3,4-metilendioxi-benzaldehído.

Como ejemplos de los ésteres de ácido fosforoso de fórmula (X), que asimismo son compuestos conocidos sean mencionados:

5 éster de dimetilo del ácido fosforoso (dimetilfosfito),
éster de dietilo del ácido fosforoso (dietilfosfito) y
éster de difenilo del ácido fosforoso (difenilfosfito).

Los ésteres de ácido formilciclopropanocarboxílico a emplear además como productos intermedios están definidos por la fórmula (V). Preferentemente R⁷ significa aquí alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Como ejemplos sean mencionados:
los ésteres de metilo, de etilo, de n-propilo, de iso-propilo, de n-butilo, de iso-butilo, de sec.-butilo y de terc.-butilo del ácido 2,2-dimetil-3-formil-ciclopropanocarboxílico.

Los ésteres de ácido formil-ciclopropanocarboxílico de fórmula (V) son conocidos o se pueden obtener según procedimientos conocidos, por lo general por reacción de los conocidos ésteres de ácido alquen(1)ilciclopropanocarboxílico con ozono (véase patente US 3.679.667).

Los alcoholes fenoxibencílicos de fórmula (III) y los correspondientes fenoxibenzaldehídos de fórmula (VIII), a emplear como compuestos de partida para la obtención de los nuevos ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestiril-ciclopropanocarboxílico (I) son conocidos o se pueden obtener

análogo a los procedimientos conocidos (véase publicaciones alemanas DOS 2.615.435 y 2.709.264).

Como ejemplos sean mencionados:

5 Alcohol 3-(3-fluor-fenoxi)-, 3-(4-fluor-fenoxi)-, 3-fenoxi-4-fluor-, 3-(3-fluor-fenoxi)-4-fluor- y 3-(4-fluor-fenoxi)-4-fluor-bencílico, alcohol 3-(3-fluor-fenoxi)-, 3-(3-fluor-fenoxi)-4-fluor- y 3-(4-fluor-fenoxi)-4-fluor- α -ciano-bencílico, alcohol 3-(3-fluor-fenoxi)-, 3-(4-fluor-fenoxi)-, 3-fenoxi-4-fluor-, 3-(3-fluor-fenoxi)-4-fluor- y 10 3-(4-fluor-fenoxi)-4-fluor- α -etinil-bencílico así como 3-(3-fluor-fenoxi)-, 3-(4-fluor-fenoxi)-, 3-fenoxi-4-fluor-, 3-(3-fluor-fenoxi)-4-fluor- y 3-(4-fluor-fenoxi)-4-fluor-benzaldehído.

15 El procedimiento para la obtención de los ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestiril-ciclopropan-carboxílico según la presente invención se realiza en todas las variantes preferentemente empleando disolventes o diluyentes adecuados. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre 20 estos se encuentran, especialmente, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, los éteres, tales como dietil- y dibutiléter, tetrahidrofurano y 25 dioxano, las cetonas, tales como acetona, metiletil-,

metilisopropil- y metilisobutilcetona, así como los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

5 Al trabajar en medio de dos fases se emplea el agua como segundo componente disolvente. En el procedimiento descrito como preferente, partiendo de cloruros de ácido de fórmula VII) y alcoholes fenoxibencílicos de fórmula (III) se pueden emplear como aceptores de ácido todos los ligadores de ácido usuales. Se han acreditado especialmente los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como carbonato sódico y potásico, metilato o bien etilato 10 sódico y potásico, además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

15 En el procedimiento descrito como especialmente preferente, partiendo de cloruros de ácido de fórmula (VII) y fenoxibenzaldehidos de fórmula (VIII), se emplean como catalizadores por lo general los compuestos que sirven generalmente en las reacciones en medios polifásicos como agentes auxiliares para la transferencia de fases de reactantes. En especial sean mencionadas las sales de tetraalquil- 20 y trialquil-aralquil-amónio, tales como por ejemplo bromuro tetrabutylamónico y cloruro trimetil-bencil-amónico.

25 La temperatura de reacción puede variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferentemente entre 10 hasta 50°C.

El procedimiento según la presente invención se realiza por lo general a presión normal.

5
10
Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean los productos de partida generalmente en cantidades equimolares. Un exceso de uno o de otro componente de reacción no aporta ventajas esenciales. La reacción se realiza por lo general en uno o varios diluyentes en presencia de un aceptor de ácido o de un catalizador, y la mezcla de reacción se agita durante varias horas a la temperatura necesaria. A continuación se agita la mezcla de reacción con tolueno/agua, la fase orgánica se separa, se lava con agua y se seca.

15
20
Después de separar el disolvente por destilación en vacío se obtienen por lo general los nuevos compuestos en forma de aceites que, en parte, no se pueden destilar sin que se descompongan, pero que mediante una así llamada "iniciación de la destilación", es decir, mediante un prolongado calentamiento bajo presión más reducida a temperaturas moderadamente elevadas, se pueden liberar de las últimas partes volátiles y purificar de esta manera. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Los nuevos ésteres de fenoxibencilo del ácido bromoestiril-ciclopropanocarboxílico se caracterizan, como ya se ha mencionado, por una alta eficacia insecticida y

5 acaricida. Se pueden emplear contra los insectos y ácaros que perjudican las plantas en la agricultura y en los bosques, para la protección de los productos almacenados y en el terreno de la higiene así como contra los ectoparásitos en el terreno médico-veterinario.

10 Las sustancias activas son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los seres de sangre caliente, para combatir las pestes animales, especialmente los insectos, y acáridos que se presentan en la agricultura, en los bosques, para la protección de los productos almacenados y de materiales, así como en el sector de la higiene. Son activos contra las especies de sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos ó algunos de los estados de desarrollo.

15 Las pestes arriba mencionadas comprenden:
de la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*,
Armadillidium vulgare, *Porcellio scaber*;
de la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*;
20 de la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;
de la clase de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*;

- de la clase de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*;
- de la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*;
- 5 de la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blatella germanica*, *acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;
- 10 de la clase de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*;
- de la clase de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp.;
- de la clase de los anópluros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.;
- 15 de la clase de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.;
- de la clase de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;
- 20 de la clase de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp.; *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.,

- de la clase de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Mysus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;
- 5
- de la clase de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,
- 10
- Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Epehstia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;
- 15
- de la clase de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthos-*
- 20

- celides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Lep-
 tinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica
 spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atoma-
 ria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Si-
 5 tophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,
 Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,
 Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium
 psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp.,
 10 Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitia-
 lis, Costelytra zealandica;
- de la clase de los himenópteros, por ejemplo, Diprion spp.,
 Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa
 spp.;
- 15 de la clase de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Ano-
 pheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chry-
 somyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca
 spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus
 20 spp., Fannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia
 spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae,
 Tipula paludosa;

de la clase de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.,

de la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latreoectus mactans*;

- 5 de la clase de los acáridos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,

- 10 Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para
- 15 las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además, en las formulaciones con productos combustibles,
- 20 tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulación de volumen ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsio-
nantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburo alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilofornamida y sulfóxido dimetílico, así como el agua; bajo agentes de carga o excipientes gaseosos licuificados se entienden aquellos líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y

dióxido de carbono; como excipientes sólidos: los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maiz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, aril-sulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo lignina, lixiviaciones sulfúricas y celulosa metálica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetálica, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido

de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

5 Las formulaciones contiene por lo general entre un 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90%.

10 La aplicación de las sustancias activas según la presente invención se efectua en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

15 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales puede variar dentro de un amplio margen. Las concentraciones de sustancia activa de las formas de aplicación pueden encontrarse desde un 0,0000001 hasta 100% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,01 y 10% en peso.

La aplicación se efectúa en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

20 Al ser empleadas sobre las pestes de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como su buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

25 La aplicación de las sustancias activas de la presente invención en el sector veterinario se efectúa en la

forma usual, tal como por aplicación oral en forma de por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dermal en forma de, por ejemplo, inmersiones, pulverizaciones, riegos (pour-on y spot-on) o espolvoreos, así como por aplicación parenteral en forma de, por ejemplo, inyecciones.

Ejemplo A

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

10 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad de disolvente señalada y la cantidad indicada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15

Hojas de repollo (*Brassica oleracea*) se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada y se infectan con larvas de *Phaedon cochleariae* mientras las hojas aún están húmedas.

20

Después del tiempo deseado se determinan las muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las orugas; 0% significa que no se mató ninguna oruga.

25

En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 4, 5, 2, 1.

Ejemplo B

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada y la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10

Plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que están fuertemente infectados por todos los estados de desarrollo del ácaro de araña común o del *Tetranychus urticae* se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada. Después del tiempo deseado se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todos los ácaros de araña, 0% significa que no se mató ningún ácaro de araña. En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el estado de la técnica: 4, 5, 2, 1.

15

20

Ejemplo C

Ensayo de concentración límite/Insectos de la tierra.

Insecto de ensayo: larvas de *Phorbia antiqua* (en la tierra)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

la cantidad mencionada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5 El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con la tierra. Aquí prácticamente no tiene importancia la concentración de sustancia activa en el preparado, lo decisivo es solo la cantidad en peso de sustancia activa por unidad en volumen de tierra, lo que se indica en ppm (= mg/l). La tierra se llena en tiestos y estos se dejan reposar a temperatura ambiente.

10 Después de 24 horas se colocan los insectos de ensayo en la tierra tratada y después de otros 2 hasta 7 días se determina en porcentos el grado de eficacia de la sustancia activa contando los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100% cuando todos
15 los insectos de ensayo están muertos, es de un 0% cuando siguen viviendo la misma cantidad de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

20 En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el estado de la técnica: 4, 5, 3, 2, 1.

Ejemplo D

Ensayo con larvas de mosca parasitarias (*Lucilia cuprina*,
(res.)

Emulsionante: 80 partes en peso de alquilarilpoliglicol-
éter.

5

10

15

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezclan 20 partes en peso de la sustancia activa correspondiente con la cantidad de emulsionante indicada y la mezcla así obtenida se diluye con agua a la concentración deseada. Unas 20 larvas de mosca (*Lucilia cuprina*) se introducen en un tubo de ensayo dotado de un tapón de algodón de tamaño correspondiente, que contiene unos 3 cc de una suspensión al 20 % de polvo de yema de huevo en agua. Sobre esta suspensión de polvo de yema de huevo se aplican 0,5 cc del preparado de sustancia activa. Después de 24 horas se determina el grado de muertes.

20

En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 4, 5, 3, 1.

EJEMPLO E

Ensayo con garrapatas adultas parasitarias (*Boophilus microplus* res.).

Disolvente: Alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla la correspondiente sustancia activa con el disolvente señalado en una proporción 1:2 y el concentrado así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.

5

10 garrapatas adultas (*B. microplus* res) se sumergen durante un minuto en el preparado de sustancia activa a comprobar. Después de trasladar a una copa de material plástico y mantener en un ambiente acondicionado se determina el grado de muertes.

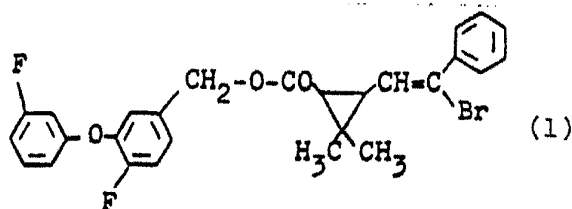
10

En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el estado de la técnica: 4, 5, 3, 1.

15

EJEMPLOS DE OBTENCION.-

EJEMPLO 1.-

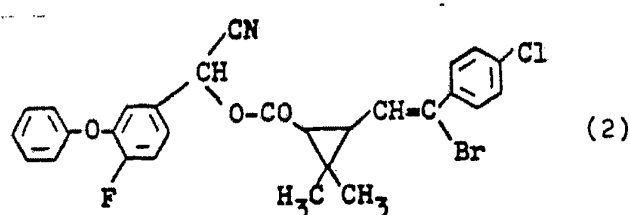


20

4,7 g (0,02 moles) de alcohol 3-(3-fluor-fenoxi)-4-fluor-bencílico y 6,3 g (0,02 moles) de cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-fenil-vinil)-ciclopropanocarboxílico se disuelven en 100 cc de tolueno anhidro y a 20-25°C

se g tean 2,5 g de piridina, disueltos en 50 cc de tolueno anhidro, bajo agitación. A continuación se sigue agitando durante otras tres horas a 25-35°C. La mezcla de reacción se vierte en 150 cc de agua a la que se agregan 10 cc de ácido clorhídrico concentrado, la fase orgánica se separa y se lava nuevamente con 100 cc de agua. A continuación se seca la fase toluénica sobre sulfato sódico y el disolvente se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. Los últimos restos de disolvente se retiran mediante breve iniciación de la destilación a 60°C/1 Torr de temperatura del baño. Se obtienen 7,5 g (75,5% de la teoría) del éster de (4-fluor-3-(3-fluorfenoxi)-bencilo del ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-fenil-vinil)-ciclopropancarboxílico como aceite amarillo con el índice de refracción n_D^{23} : 1,5758.

15

EJEMPLO 2.-

4,32 g (0,02 moles) de 3-fenoxi-4-fluor-benzaldehído y 6,96 g (0,02 moles) de cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropancarboxílico se gotean juntos bajo agitación a 20-25°C a una mezcla de 1,6 g de cianuro sódico, 2,5 cc de agua, 100 cc de n-hexano y

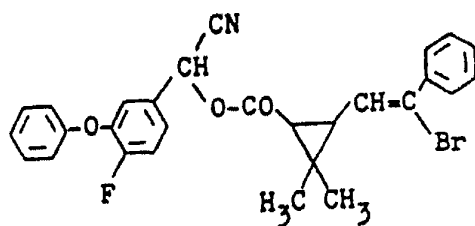
20

0,5 g de bromuro tetrabutilamónico y después se agita durante 4 horas a 20-25 °C. A continuación se mezcla la mezcla de reacción con 300 cc de tolueno y se agita 2 veces, cada una con 300 cc de agua. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. Los últimos restos de disolvente se retiran mediante breve iniciación de la destilación a 60°C/1 Torr de temperatura del baño. Se obtienen 7,8 g (70,3% de la teoría) de éster de 3-fenoxi-4-fluor- α -ciano-bencilo del ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropanocarboxílico como aceite viscoso. La estructura se confirma por el espectro 1H-RMN. Espectro 1H-RMN (CDCl₃/TMS):

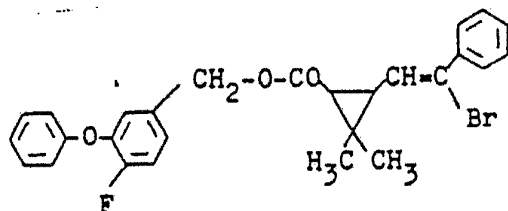
H-aromáticos: 7,65-6,8 δ (m/12 H), H-bencílicos: 6,5-6,3 δ (m/1 H), H-vinílicos: 6,6-6,4 δ y 6,1-5,9 (m/1 H) H-ciclopropánicos: 2,7-1,5 δ (m/2 H), H-dimetílicos: 5-1,1 δ (m/6 H).

Análogo a uno de los ejemplos 1 y/o 2 se pueden obtener los siguientes compuestos:

20

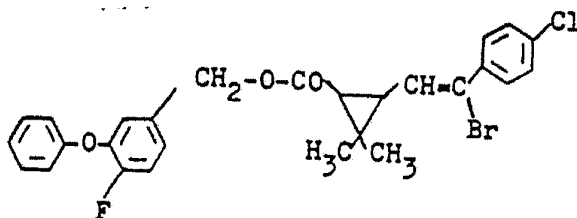


Rendimiento: 73,1% de la teoría; Índice de refracción n_D^{23} : 1,5799



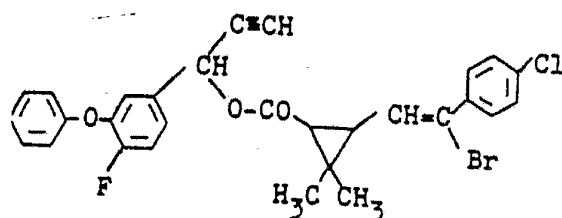
Rendimiento: 85,8% de
la teoría; Índice de
refracción

$$n_D^{23}: 1,5882$$



Rendimiento: 74,6% de
la teoría; Índice de
refracción:

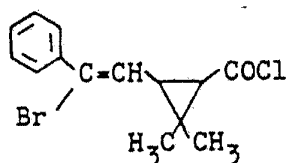
$$n_D^{23}: 1,5943$$



Los compuestos de partida se pueden obtener

5

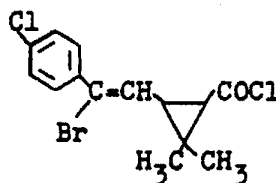
como sigue:



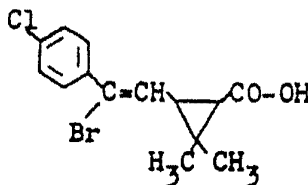
59 g (0,2 moles) de ácido. 2,2 dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropanocarboxílico se disuelven en 500 cc de tetraclorocarbonyo y a 25°C se gotean

5 lentamente bajo agitación 119 g de cloruro tionílico. A continuación se calienta durante 4 horas bajo reflujo. Terminado el tiempo de reacción se separan el cloruro tionílico en exceso así como el tetraclorocarbono por destilación en vacío a la trompa de agua. El aceite que queda se destila. Se obtienen 33,7 g (53,8% de la teoría) de cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropan-carboxílico como líquido incoloro con el punto de ebullición 165-166°C a 8 Torr.

10 En forma análoga se obtiene.



en un rendimiento de 92,5% de la teoría.



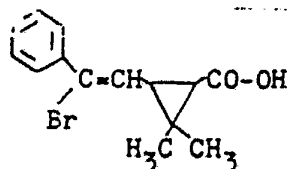
15 50 g (0,14 moles) de éster de etilo del ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropan-carboxílico se disuelven en 100 cc de etanol, después se mezcla con una solución de 6 g (0,15 moles) de hidróxido sódico en 100 cc de agua y se calienta bajo reflujo durante 4 horas bajo agitación. A continuación se separa el etanol por

destilación en vacío a la trompa de agua, el residuo se recoge en 300 cc de agua caliente, y se extrae una vez con 300 cc de cloruro metilénico. La fase acuosa se separa, se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y a continuación se extrae con 2 veces 300 cc de cloruro metilénico. Se separa entonces la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se seca y el disolvente se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. Los últimos restos del disolvente se retiran mediante breve iniciación de la destilación a 2 Torr/60°C de temperatura del baño. Se obtienen entonces 37,8 g (81,9% de la teoría) de ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropanocarboxílico (cis y trans, mezcla de isómeros E y Z) como aceite amarillo muy viscoso. La estructura se confirma por el espectro $^1\text{H-RMN}$.

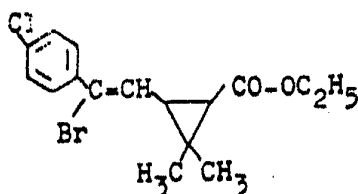
$^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3/TMS):

H aromáticos: 2,43-2,86 τ (m, 4 H), H vinílicos: 3,33-3,57 τ y 3,9-4,16 τ (2 m, 1 H), H ciclopropanicos: 7,33-8,45 τ (m/2 H) y H dimetílicos: 8,45-8,88 (m/6 H).

En forma análoga se obtiene:



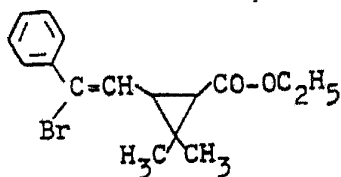
en un rendimiento del 78,6% de la teoría.



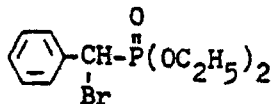
4,6 g (0,2 moles) de sodio se disuelven en porciones en 100 cc de etanol. Cuando se haya disuelto todo el sodio se agregan 100 cc de tetrahidrofurano (anhídrido) y a 0°C se gotean bajo agitación 68,3 g (0,2 moles) de éster de dietilo del ácido 4-cloro- α -bromo-bencil-fosfónico, disuelto en 50 cc de tetrahidrofurano anhídrido. Después de haber seguido agitando aún durante 2 horas a 0-15°C se gotean 34 g (0,2 moles) de éster de etilo del ácido cis/trans-2,2-dimetil-3-formil-ciclopropancarboxílico, disuelto en 50 cc de tetrahidrofurano anhídrido, bajo agitación a 0°C. A continuación se sigue agitando aún durante 12 horas a 20-25°C. La mezcla de reacción se mezcla entonces con 600 cc de agua y se extrae dos veces, cada una con 300cc de cloruro metilénico. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio, el disolvente se separa por destilación en vacío a la trompa de agua y el residuo se destila en vacío. Se obtienen 34,5 g (48,3% de la teoría) de éster de etilo del ácido 2,2-dimetil-3-(2-bromo-2-(4-cloro-fenil)-vinil)-ciclopropancarboxílico (cis, trans y mezcla de isómeros E'y Z) como aceite amarillo

con el punto de ebullición 160-165°C/ 1 Torr.

En forma análoga se obtiene



5 en un rendimiento del 50,2% de la teoría con el punto de ebullición 140-150°C/1 Torr.

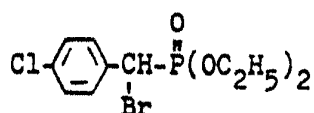


10 En una solución de 131 g (0,5 moles) de trifetilfosfina y 500 cc de cloruro metilénico se gotean bajo exclusión de humedad a 30-35°C 90 g de bromo disueltos en 250 cc de cloruro metilénico. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, después se gotea a -20°C en el transcurso de 1 hora una solución de 122 g (0,5 moles) de éster de dietilo del ácido α -hidroxibencil-fosfónico en 250 cc de cloruro metilénico, se sigue agitando durante 1 hora a -20°C y después se gotean, en el transcurso de 1 hora a -20°C

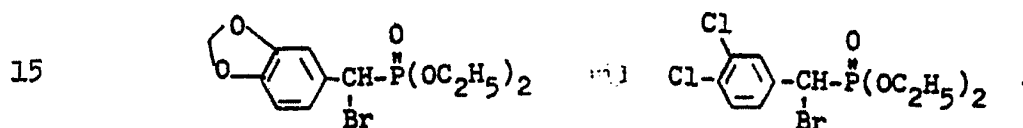
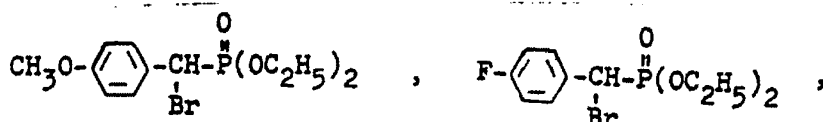
15 40 g de piridina, disuelta en 250 cc de cloruro metilénico.

Se sigue agitando durante 20 horas con lo que la temperatura sube lentamente a + 20°C. La mezcla de reacción se traslada a un matraz y el disolvente se separa por destilación en vacío a la trompa de agua. El residuo se agita con 1 litro de éter y se separa por succión del óxido trifenilfosfínico sin disolver (óxido trifenilfosfínico 120 g = 86% de la teoría). La lejía madre se concentra en vacío y el residuo se destila en alto vacío. Se obtienen 112 g (72% de la teoría) de éster de dietilo de α -bromobencilfosfónico como aceite amarillo claro con un punto de ebullición de 110°C/0,01 Torr y una dureza de un 95,9% (GC).

En forma análoga se obtienen:



Rendimiento: Punto de ebullición: 125°C/0,01 Torr
89,5% de la teoría.

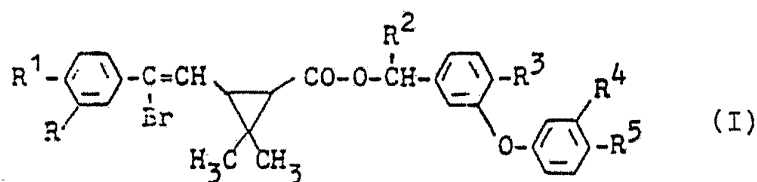


Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundametal.

REIVINDICACIONES

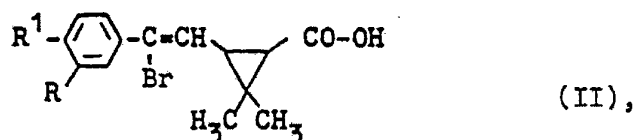
1.- Procedimiento para la obtención de esteres de ácido bromoestirilciclopropancarboxílicos sustituidos de efecto insecticida y acaricida, de fórmula (I)

5



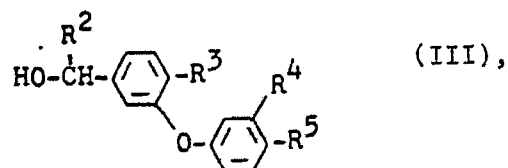
10

donde R significa hidrogeno, halógeno, alquilo o alcoxi, R¹ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, alquil
 tio o junto con R está por metilendioxi, R² significa hi-
 drógeno, ciano ó etinilo, R³, R⁴ y R⁵ son iguales o diferen-
 tes y significan hidrógeno o halógeno, bajo la condición
 de que como mínimo uno de los restos R³, R⁴ ó R⁵ esté por
 halógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar ácidos
 bromoestirilciclopropancarboxílicos de formula II



15

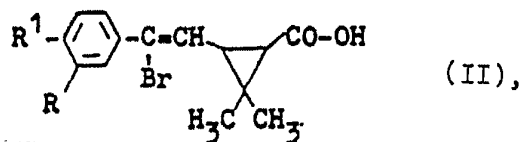
donde R y R¹ tienen el significado anteriormente indicado
 ó derivados reactivos de los mismos, con alcoholes fenoxi
 bencílicos sustituidos de fórmula III



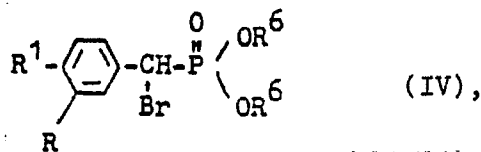
mlc

donde R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado arriba indicado, o con derivados reactivos de los mismos, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, emplean do uno o varios diluyentes.

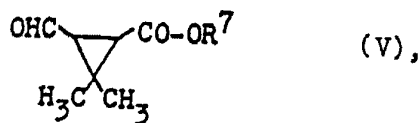
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen los ácidos bromoestiril-ciclopropancarboxílicos de fórmula II



- 10 donde R y R^1 tienen el significado anteriormente indicado haciendo reaccionar ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula IV

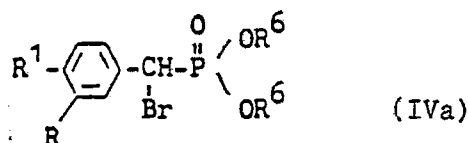


- 15 donde R y R^1 tienen el significado anteriormente indicado y R^6 significa alquilo o fenilo o los dos restos R^6 juntos significan alcandillo, con ésteres de ácido formil-ciclopropancarboxílico de fórmula V

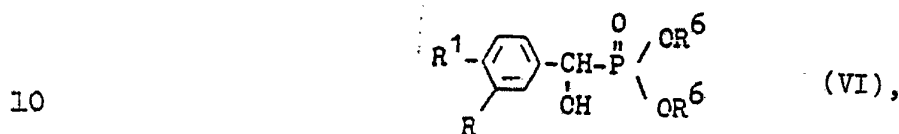


- 20 donde R^7 significa alquilo, en presencia de bases y, en caso dado, empleando diluyentes, y los ésteres de ácido bromoestirilciclopropancarboxílicos así formados se saponifican tal como por calentamiento con hidróxido sódico en alcohol acuoso a los correspondientes ácidos bromoestirilciclopropancarboxílicos de fórmula II.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen los ésteres de ácido α -bromo-bencil-fosfónico de fórmula IV a



5 donde R tiene el significado anteriormente indicado, R¹ significa hidrógeno, halógeno, alcoxi, alquiltio o junto con R significan metilendioxi y R⁶ tiene el significado anteriormente indicado haciendo reaccionar ésteres de ácido α -hidroxi-bencil-fosfónico de fórmula VI



10 donde R, R¹ y R⁶ tienen el significado anteriormente indicado con dibromo-trifenilfosforano, que en caso dado se produce in situ de trifenilfosfina y bromo, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, empleando un
15 diluyente.

4.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido bromoestirilciclorpopancarboxílicos sustituidos, de efecto insecticida y acaricida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

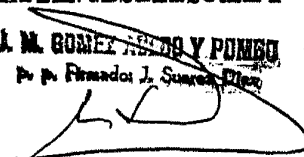
me

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SET. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

~~J. M. GOMEZ ARBO Y POMBO~~
Por su Firmado: J. Suarez Diaz

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Suarez Diaz', written over the typed name and partially over the company name.

mlc