

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 a junta.

19 ES 11 21 22
NUMERO 485414
FECHA DE PRESENTACION 26-10-79

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
42267/78	27 de octubre de 1978	BRITANICAS.
45943/78	24 de noviembre de 1978	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 69/65, 69/74 // A01N 9/24	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES HALOGENADOS DE ACIDOS CICLOPROPANICOS.

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

73 INVENTOR (ES)
Roger Kenneth HUFF.

75 TITULAR (ES)

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

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos derivados de ciclopropano útiles como insecticidas para combatir insectos y plagas de invertebrados similares.

5 Determinados ésteres de ácidos ciclopropano carboxílicos de producción natural se conocen desde hace tiempo que poseen propiedades insecticidas, pero estos compuestos han sido degradados demasiado fácilmente por la luz ultravioleta como para que fueran de mucha utilidad en la
10 agricultura. Varios grupos de compuestos sintéticos basados en ácidos ciclopropano carboxílicos (por ejemplo los revelados en las memorias de las patentes británicas Nos. 1.243.858 y 1.413.491), se han evaluado en un intento de descubrir compuestos de suficiente estabilidad a la luz
15 para usarlos como insecticidas agrícolas generales.

Un grupo particularmente útil de tales compuestos es el revelado en la memoria de la patente británica N° 2.000.764 y en la patente belga N° 863.151. Estos compuestos combinan buena estabilidad a la luz con excelentes propiedades insecticidas de contacto y residuales,
20 pero, en común con los compuestos descritos en las memorias de las patentes británicas Nos. 1.243.858 y 1.413.491 poseen poca o ninguna actividad fumigante. Un grupo adicional de compuestos, los halobencil ésteres de ácidos
25 3-(2,2-dihalovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxílicos, se describe en la patente belga 862.109 que tienen propie-

Sin embargo, los compuestos de fórmula I, en los cuales R representa un grupo halofenilo que contienen de 1 a 3 átomos de flúor, también tienen útiles propiedades insecticidas.

5 Compuestos particulares de acuerdo con la invención definidos por la fórmula I precedente incluyen los indicados en la tabla I de esta memoria, en la cual se dan los significados de R^1 , R^2 y R para cada compuesto.

TABLA I

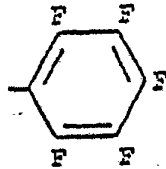
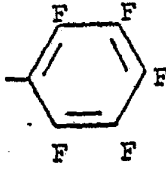
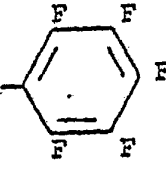
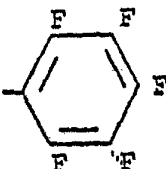
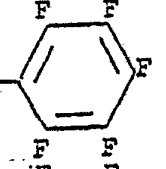
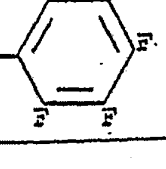
Compuesto N°.	R^1	R^2	R
1	CF ₃	H	
2	F	H	
3	Br	H	
4	Cl	H	
5	Cl	CH ₃	
6	Cl	CN	

TABLA I (Cont.)

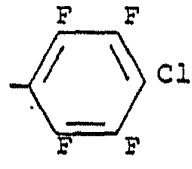
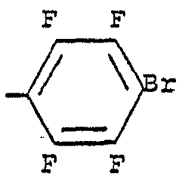
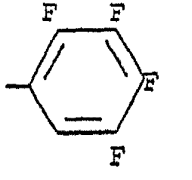
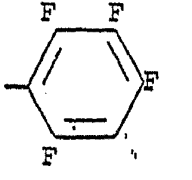
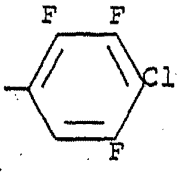
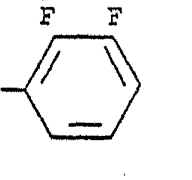
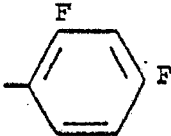
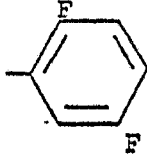
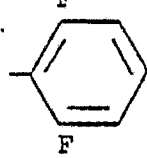
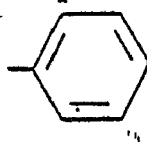
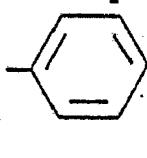
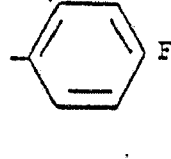
Compuesto N°	R ¹	R ²	R
7	Cl	H	
8	Cl	H	
9	Cl	H	
10	Cl	H	
11	Cl	H	
12	Cl	H	

TABLA I (Cont.)

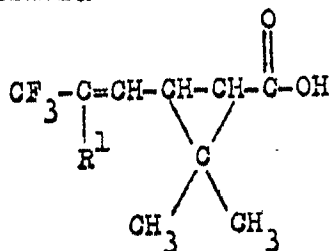
Compuesto N°	R ¹	R ²	R
13	Cl	H	
14	Cl	H	
15	Cl	H	
16	Cl	H	
17	Cl	H	
18	Cl	H	

Quienes son expertos en el arte apreciarán que los compuestos representados por la fórmula I es posible que existan en diversas formas geométricas y estereoisoméricas. Así puede haber isómeros cis y trans que surgen del patrón de sustitución del anillo de ciclopropano, e isómeros E y Z que surgen del grupo de vinilo sustituido cuando R¹ no es trifluorometilo. Además, dos de los tres átomos de carbono del ciclopropano pueden existir en configuraciones R ó S, dado que son sustituidos asimétricamente.

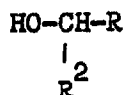
Un isómero único particularmente útil de un compuesto de acuerdo con la invención es el pentafluorobencil éster del ácido (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-tricloroprop-1-en-1l)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico, que se cree que tiene la configuración (1R, 3R) en el anillo de ciclopropano.

Los compuestos de la invención de acuerdo con la fórmula I son ésteres y pueden ser preparados mediante procedimientos de esterificaciones convencionales, de los cuales son ejemplos los siguientes.

(a) un ácido de fórmula:

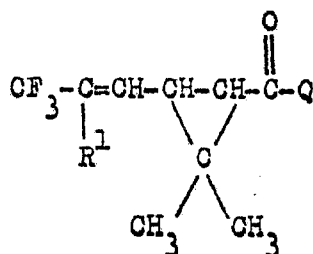


en la cual R¹ tiene cualquiera de los significados anteriores, se puede hacer reaccionar directamente con un alcohol de fórmula:



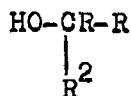
en donde R^2 y R tienen cualquiera de los significados dados precedentemente, teniendo lugar la reacción preferiblemente en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo cloruro de hidrógeno seco.

5 (b) Un haluro ácido de fórmula:



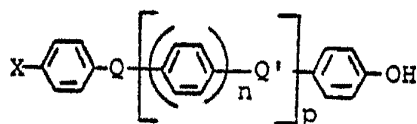
en la cual Q representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, y R^1 tiene cualquiera de los significados dados precedentemente, se puede hacer reaccionar con un alcohol de fórmula:

10



en la cual R^2 y R tienen cualquiera de los significados dados precedentemente, teniendo lugar la reacción preferiblemente en presencia de una base, por ejemplo, piridina, hidróxido o carbonato de metal alcalino o alcóxido de metal alcalino.

15



en donde p es 0 ó 1.

Ejemplos de halofenoles adecuados incluyen:

5

- 4-(4-clorofenilsulfonil)fenol,
- 4-(4-fluorfenilsulfonil)fenol,
- 4-(4-clorobenzoil)fenol,
- 4-hidroxi-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo,
- 4-(4-hidroxifenilsulfonil)-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo.

10

Pueden usarse mezclas de halofenoles para producir copolímeros. Ejemplos de mezclas que pueden usarse incluyen 4-(4-clorofenilsulfonil)fenol con 4-(4-clorobenzoil)fenol, 4-hidroxi-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo o 4-(4-hidroxifenilsulfonil)-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo.

15

Igualmente, pueden usarse mezclas de uno o más halofenoles con una mezcla sustancialmente equimolar de un dihaluro y bisfenol. Como ejemplo se puede mencionar 4-(4-clorobenzoil)fenol en mezcla con 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxi difenilsulfona.

20

La policondensación se efectúa usando al menos un carbonato o bicarbonato de metal alcalino como antes se han definido. El carbonato o bicarbonato de metal alcalino se elige preferiblemente entre carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, carbonato de rubidio y carbonato de cesio. El carbonato o bicarbonato de metal alcalino puede ser un carbonato o bicarbonato simple. También pueden

25

emplearse mezclas de carbonatos y/o bicarbonatos de metales alcalinos. En particular, puede ser ventajoso usar una cantidad mayor de un carbonato o bicarbonato de metal alcalino (por ejemplo, sodio) en mezcla con una cantidad menor de un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino de mayor número atómico (por ejemplo, potasio).

La reacción de policondensación se efectúa normalmente a temperaturas del orden de 150 a 400°C, dependiendo la temperatura máxima, durante la polimerización, del polímero a preparar y de sus propiedades deseadas, por ejemplo, peso molecular. En la mayoría de los casos, la temperatura máxima durante la policondensación es del orden de 270 a 370°C inclusive.

Cuando se emplean un bisfenol y un compuesto dihalobencenoide, los mismos deben ser empleados en cantidades sustancialmente equimolares. Un exceso de uno con respecto al otro, conduce frecuentemente a la producción de productos de bajo peso molecular (aunque esto puede ser conveniente en algunos casos). Sin embargo, si se desea, puede usarse normalmente un ligero exceso, de hasta 5 moles %, de dihaluro, sin por ello obtener productos de bajo peso molecular.

La reacción de polimerización puede terminarse, si se desea, mezclando un reactante terminador adecuado, por ejemplo, un haluro mono o polifuncional, tal como cloruro de metilo, cloruro de t-butilo o 4,4'-diclorodifenilsulfona, con la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.

Los polímeros preparados por el proceso de esta invención son particularmente adecuados para usarse en aplicaciones en donde el polímero tenga que estar expuesto a elevadas temperaturas de servicio. Ejemplos de tales aplicaciones incluyen el aislamiento eléctrico, por ejemplo, revestimientos de hilos,

por ejemplo, un alcóxido de metal alcalino, tal como el metóxido de sodio, o un derivado de titanio alquilado, como el titanato de tetrametilo.

5 Todos estos procedimientos convencionales para la preparación de ésteres se pueden llevar a cabo usando solventes y diluyentes para los diversos reactivos cuando corresponda, y se pueden acelerar o conducir a rendimientos más elevados de producto cuando se realizan a temperaturas elevadas o en presencia de catalizadores apropiados, por ejemplo catalizadores de transferencia de fase.

10 La preparación de isómeros individuales se puede llevar a cabo de la misma manera pero comenzando a partir de los correspondientes isómeros individuales de compuestos de fórmula II. Estos se pueden obtener por técnicas convencionales de separación de isómeros a partir de mezclas de isómeros. De tal modo, los isómeros cis y trans se pueden separar por cristalización fraccionada de los ácidos carboxílicos o sales de los mismos, mientras que las diversas especies ópticamente activas se pueden obtener por cristalización fraccionada de sales de los ácidos con aminas ópticamente activas, seguida por regeneración del ácido ópticamente puro.

20 La forma isomérica ópticamente pura del ácido (o de su cloruro o éster de ácido equivalente) se puede hacer reaccionar entonces con el alcohol apropiado para

25

belga N° 862.105 y F.G. Drakesmith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1972 (2), 184-9) o, si no son conocidos, se pueden preparar por procedimientos análogos a los que se usan para preparar los compuestos que son conocidos.

5 Cuando los procedimientos para preparar los compuestos de fórmula I se llevan a cabo usando intermediarios que son ellos mismos mezclas de isómeros, los productos obtenidos serán también mezclas de isómeros. Así, el producto sería una mezcla de isómeros (+)-cis y (+)-trans
10 (posiblemente con una forma predominando) si el ácido o el derivado de ácido intermedio se usó en forma de una mezcla de isómeros (+)-cis y (+)-trans. Si se usó un solo isómero, del ácido, por ejemplo el isómero (+)-cis con configuración Z en el grupo 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno,
15 el producto también sería el isómero único de dicha configuración estereoquímica, o un par de isómeros si hay un átomo de carbono asimétrico en el radical alcohol. A fin de evitar confusión los productos obtenidos por los procedimientos descritos en los ejemplos de esta memoria
20 se denominan productos A a Z, definiéndose cada producto en términos de composición isomérica con referencia a los compuestos de la Tabla I, en la forma siguiente:

Producto A - 3-(2-trifluorometil-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (compuesto 1,
25

tabla I) consistente en 30% p/p del isómero (+)-cis y 70% p/p del isómero (+)-trans.

5 Producto B - 3-(2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (compuesto N° 2, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (+)-cis y 50% p/p del isómero (+)-trans.

10 Producto C - 3-(2-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (compuesto N° 3, tabla I) consistente en 30% p/p del isómero (+)-cis y 70% p/p del isómero (+)-trans.

15 Producto D - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (compuesto N° 4, tabla I) consistente en 40% p/p del isómero (+)-cis y 60% p/p del isómero (+)-trans.

20 Producto E - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (compuesto N° 4, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (+)-cis y 50% p/p del isómero (+)-trans.

- Producto F - (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- 5 Producto G - (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- Producto H - (-)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- 10 Producto I - (+)-trans-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- Producto J - (+)-trans-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- 15 Producto K - (-)-trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.
- 20 Producto L - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (+)-1-(1-pentafluorofenil)etilo (compuesto N° 5, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (+)-cis y 50% p/p del isómero (+)-trans.
- 25

- Producto M - (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (+)-alfa-ciano-pentafluorobencilo (compuesto N° 6, tabla I).
- 5 Producto N - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 4-clorotetrafluorobencilo (compuesto N° 7, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (+)-cis y 50% p/p del isómero (+)-trans.
- 10 Producto O - (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 4-clorotetrafluorobencilo.
- Producto P - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 4-bromotetrafluorobencilo (compuesto N° 8, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (+)-cis y 50% p/p del isómero (+)-trans.
- 15
- Producto Q - (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2,3,4,5-tetrafluorobencilo (compuesto N° 9, tabla I).
- 20

- Producto R - (\pm)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2,3,4,6-tetrafluorobencilo (compuesto N° 10, tabla I).
- 5 Producto S - 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 4-cloro-2,3,5-trifluorobencilo (compuesto N° 11, tabla I) consistente en 50% p/p del isómero (\pm)-cis y 50% p/p del isómero (\pm)-trans.
- 10 Producto T - (\pm)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2,3-difluorobencilo (compuesto N° 12, tabla I).
- 15 Producto U - (\pm)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2,4-difluorobencilo (compuesto N° 13, tabla I).
- 20 Producto V - (\pm)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2,5-difluorobencilo (compuesto N° 14, tabla I).
- Producto W - (\pm)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxi-

lato de 2,6-difluorobencilo (compuesto N° 15, tabla I).

5 Producto X - (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 2-fluorobencilo (compuesto N° 16, tabla I).

10 Producto Y - (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 3-fluorobencilo (compuesto N° 17, tabla I).

Producto Z - (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 4-fluorobencilo (compuesto N° 18, tabla I).

15 Los compuestos de fórmula I se pueden usar para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo plagas de ácaros. Las plagas de insectos y ácaros que se pueden combatir y controlar mediante el uso de los compuestos

20 de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con la agricultura (término que incluye el cultivo de especies para productos alimenticios y fibrosos, horticultura y cría de animales), forestación, el almacenamiento de pro-

ductos de origen vegetal, como frutas, granos y maderas, y también a aquellas plagas asociadas con la transmisión de enfermedades del hombre y los animales.

5 A fin de aplicar los compuestos al lugar en que están las plagas generalmente se los formula en composiciones que incluyen además del ingrediente o los ingredientes insecticidamente activos de fórmula I, materiales diluyentes o portadores inertes apropiados, y/o agentes tensioactivos. Las composiciones también pueden comprender otro material plaguicida, por ejemplo otro insecticida o acaricida, o un fungicida, o también pueden comprender un insecticida sinérgico, tal como por ejemplo dodecil imidazol, safroxan o piperonil butóxido.

10 Las composiciones pueden adoptar la forma de polvos para espolvoreos en los cuales se mezcla el ingrediente activo con un diluyente o portador sólido, por ejemplo caolín, bentonita, kieselguhr o talco, o puede estar bajo la forma de gránulos, en los cuales el ingrediente activo está absorbido en un material granular poroso, por ejemplo, piedra pómez.

20 Alternativamente, las composiciones pueden adoptar la forma de preparaciones líquidas a ser usadas como inmersiones o pulverizaciones, que generalmente son dispersiones o emulsiones acuosas del ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, agentes dis-

25

persantes o agentes emulsionantes (agentes tensioactivos) conocidos.

Los agentes humectantes, agentes dispersantes o agentes emulsionantes pueden ser de tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los agentes apropiados del tipo catiónico incluyen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio. Los agentes apropiados del tipo aniónico incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos o ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato sódico, sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo dodecibenceno sulfonato sódico, lignosulfonato sódico, cálcico o amónico, sulfonato de butilnaftaleno, y una 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 alcohol oleílico o alcohol cetílico, o con alquifenoles tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son 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 se pueden preparar disolviendo al ingrediente activo en un solvente apropiado, por

ejemplo, un solvente cetónico tal como alcohol diacetónico, o un solvente aromático tal como trimetilbenceno y agregar la mezcla así obtenida al agua que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes conocidos. Otros solventes orgánicos apropiados son dimetilformamida, dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol y otros glicoles, alcohol diacetónico, tolueno, querosena, aceite blanco, metilnaftaleno, xilenos y tricloroetileno, N-metil-2-pirrolidona y alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA).

Las composiciones a ser usadas como pulverizaciones también pueden adoptar la forma de aerosoles en los que la formulación es mantenida en un recipiente bajo presión en presencia de un propelente tal como fluorotriclorometano o diclorodifluorometano.

Las composiciones que se deben usar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas se proveen generalmente bajo la forma de un concentrado que tiene una alta proporción del ingrediente o los ingredientes activos, para que dicho concentrado sea diluido con agua antes de usarlo. Estos concentrados con frecuencia necesitan soportar un almacenamiento por períodos prolongados y después de dicho almacenamiento, y tener la capacidad de dilución con agua para formar preparaciones acuosas que permanezcan homogéneas durante un tiempo suficiente para permitirles su

aplicación por equipos de pulverización convencionales. Los concentrados pueden contener 10 a 85% ponderal del ingrediente o de los ingredientes activos. Cuando se diluyen, para formar preparaciones acuosas dichas preparaciones pueden contener cantidades diversas del ingrediente activo dependiendo del propósito para el cual se las debe usar. Para fines agrícolas u hortícolas, una preparación acuosa que contiene entre 0,0001% y 0,1% ponderal del ingrediente activo es particularmente útil.

En la práctica, las composiciones se aplican a las plagas, al lugar de la plaga, al habitat de las plagas o a las plantas en crecimiento pasibles de infestación por las plagas, por cualquiera de los medios conocidos de aplicación de composiciones plaguicidas, por ejemplo, por espolvoreo o aspersión.

Las composiciones de acuerdo con la invención son muy tóxicas para amplias variedades de insectos y otras plagas de invertebrados, incluyendo, por ejemplo, los siguientes:

- Aphis fabae (áfidos)
- Megoura viciae (áfidos)
- Aedes aegypti (mosquitos)
- Dysdercus fasciatus
- Musca domestica (mosca común)
- Pieris brassicae (mariposa blanca, larvas)

- Plutella maculipennis (mariposa dorso rómbico, larvas)
Phaedon cochleariae (escarabajo de la mostaza)
Telarius cinnabarinus (arañita carmín)
Aonidiella spp. (insectos escamosos)
5 Trialeúroides spp. (moscas blancas)
Blattella germanica (cucarachas)
Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del algodón)
Chortiocetes terminifera (langosta)
Diabrotica spp. (gusanos de la raíz)

- 10 Los compuestos de fórmula I y composiciones que los comprenden han demostrado por sí mismos ser particularmente útiles para controlar las plagas de lepidópteros del algodón, por ejemplo las especies de Spodoptera y Heliothis. Las propiedades de fumigación de los compuestos les permite ser usados para combatir plagas que habitan el suelo, por ejemplo las especies de Diabrotica. Tam
15 bién excelentes agentes de derribamiento y como tal se los puede usar en conjunto con otros insecticidas para combatir plagas que atenten a la salud pública como las
20 moscas. También son muy útiles para combatir plagas de insectos y ácaros que infestan a los animales domésticos, tales como Lucilia sericata, y garrapatas ixódidos tales como Boophilus spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Rhipicephalus spp. y Dermaceutor spp. Son eficaces para comba
25 tir las estirpes susceptibles y resistentes de estas pla-

gas en sus etapas de crecimiento adulta, larval e intermedias, y se pueden aplicar al animal hospedante infestado por administración tópica, oral o parenteral.

Los siguientes ejemplos ilustran los diversos aspectos de la invención.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra las propiedades insecticidas de los productos A a Z.

La actividad de los productos se determinó usando una variedad de plagas de insectos. El producto se usó en forma de preparaciones líquidas que contenían 100, 50, 25 y 12,5 ppm ponderales del producto. Las preparaciones se realizaron disolviendo el producto en una mezcla de solventes que consistían en cuatro partes volumétricas de acetona y una parte volumétrica de alcohol diacetónico. Las soluciones fueron luego diluidas con agua que contenía 0,01% ponderal de un agente humectante vendido bajo la marca registrada "LISSAPOL" NX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración necesaria del producto. "Lissapol" es una marca registrada.

El procedimiento de prueba adoptado con respecto a cada plaga fue básicamente el mismo y comprendía sostener un número de individuos sobre un medio que era habitualmente una planta hospedante de un material alimenticio

que sirve de alimento a las plagas, y tratar a los individuos o al medio o a ambas cosas con las preparaciones. La mortalidad de las plagas fue entonces evaluada en períodos que generalmente variaban de uno a tres días después del tratamiento. Los detalles se dan en la tabla IIA.

Los resultados de las pruebas se dan en la tabla IIB para cada uno de los productos A a Z al régimen en partes por millón dadas en la segunda columna como una graduación de la mortalidad en una escala de 0 a 9, en donde:

- 10 0 representa menos de 10% de mortalidad
- 1 representa de 10 a 19% de mortalidad
- 2 representa de 20 a 29% de mortalidad
- 3 representa de 30 a 39% de mortalidad
- 4 representa de 40 a 49% de mortalidad
- 15 5 representa de 50 a 59% de mortalidad
- 6 representa de 60 a 69% de mortalidad
- 7 representa de 70 a 79% de mortalidad
- 8 representa de 80 a 89% de mortalidad
- 9 representa de 90 a 100% de mortalidad

20 En la tabla IIB el organismo plaga usado es denominado por un código alfabético y la especie de plaga, el medio de soporte o el alimento, y el tipo y duración de la prueba se da en la tabla IIA.

TABLA IIA

Letras de Código (Tabla IIB)	Especies de plaga	Medio de soporte/ alimento	Tipo de prueba*	Duración (días)
MD	<u>Musca domestica</u> (mosca común-adultos)	Algodón en rama/leche, azúcar	Contacto	2
SL	<u>Spodoptera littoralis</u> (gusano de la hoja de algodón - larvas)	Hojas de algodón	Residual	1
PX	<u>Plutella xylostella</u> (polilla de dorso rómbico - larvas)	Hojas de mostaza	Residual	3
SG	<u>Sitophilus granarius</u> (gorgojo del grano - adultos)	Grano	Contacto	3
DB	<u>Diabrotica balteata</u> (gusano de raíces - larvas)	Papel de filtro	Contacto	3

*Prueba de "contacto" indica que se trataron las plagas y el medio y "residual" indica que fue tratado el medio antes de la infestación con las plagas.

TABLA IIB

Producto	Régimen (ppm)	Especies de plaga				
		MD	SL	PX	SG	DB
A	100	9	9	2	9	-
B	25	9	9	1*	9	-
C	25	9	7	9	9	-
D	25	9	9	1*	6	8
E	25	9	6	8	5	6
F	100	9	9	9	9	-
G	25	9	9	2*	9	-
H	12.5	0	0	0	0	9
I	100	9	9	9	9	-
J	12.5	9	9	8	9	-
K	25	0	0	0	0	2
L	100	3	2	0	0	8*
M	100	5	0	2	0	8*
N	50	9	9	5	-	9
O	25	9	9	9	-	9
P	25	9	9	8	9	8
Q	100	9	9	9	9	-
R	25	4	9	1	9	-
S	50	9	9	9	9	9
T	25	9	2	2	9	0
U	25	2	0	5	0	0
V	25	6	0	2	9	0
W	25	9	6	3	9	0
X	25	6	7	8	5	0
Y	100	5	9	7	9	0
Z	100	8	9	9	9	0

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-cis-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo (Producto F).

5 Una solución de alcohol pentafluorobencílico (0,75 g) en tolueno (4,0 ml) se agregó a una solución agitada de 3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (+)-cis-1-clorocarbonylo (1,1 g) en tolueno (10,0 ml) a temperatura ambiente, 10 y luego una solución de piridina (0,325 g) en tolueno (4,0 ml) fue agregada a la mezcla. Después de mantenerla a temperatura ambiente durante 18 horas la mezcla fue diluida con agua y extraída con cloroformo. Los extractos fueron lavados con ácido clorhídrico diluido y con agua, 15 secados sobre sulfato de magnesio anhidro, y concentrados por evaporación del solvente. El aceite residual fue sometido a purificación por cromatografía en columna usando una columna de gel de sílice y cloroformo como eluyente. El aceite purificado fue identificado por r.m.n. como 20 (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo.

R.m.n. (¹H) (CCl₄): 1,20-1,44 (m, 6H); 1,80-2,28 (m, 2H);
5,16 (s, 2H); 6,75-6,92 (m, 1H).

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de (+)-cis/trans-3-(2-trifluorometil-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo que contiene 30% p/p del isómero (+)-cis (Producto A).

Una mezcla de ácido (+)-cis/trans-3-(2-trifluorometil-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (30% p/p isómero (+)-cis, 250 mg) y cloruro de tionilo (2,0ml) se calentó a temperatura de reflujo durante dos horas, después de lo cual se eliminó el exceso de cloruro de tionilo por destilación azeotrópica con benceno. El aceite residual, conformado como 3-(2-trifluorometil-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano de (+)-cis/trans-1-clorocarbonilo por espectroscopía infrarroja, se diluyó con benceno (5,0 ml) y se le agregó a la solución alcohol pentafluorobencílico (180 mg) y piridina seca (75 mg) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante dos horas. La mezcla fue entonces vertida en una mezcla de hielo y ácido clorhídrico diluido (100 ml) y se extrajo con éter dietílico (4 x 25 ml). Los extractos fueron lavados sucesivamente con agua fría, solución diluida de bicarbonato de sodio, y con agua y luego se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de eliminar la porción volátil por evaporación bajo presión reducida el aceite residual se purificó por cromato-

grafía en columna usando una columna de gel de sílice y cloroformo como eluyente. Después de eliminar el cloroformo por evaporación bajo presión reducida el material eluido (310 mg) fue confirmado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear que era (+)-cis/trans-3-(2-trifluorometil-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo que contenía 30% p/p del isómero (+)-cis y 70% p/p del isómero (+)-trans (Producto A).

10 R.M.N. (¹H) (CCl₄): 1,22-1,46 (m, 6H); 1,80-2,64 (m, 2H);
5,28 (s, 2H); 6,32-7,40 (m, 1H).

Ejemplo 4

Mediante el empleo del procedimiento ilustrado en el ejemplo 2 se obtuvo el producto I ((+)-trans-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de pentafluorobencilo) a partir del cloruro de ácido del ácido correspondiente y alcohol pentafluorobencílico.

15 R.M.N. (¹H) (CCl₄): 1,20-1,44 (m, 6H); 1,72-1,82 (m, 1H);
2,28-2,52 (m, 1H); 5,26 (s, 2H);
20 6,10-6,30 (m, 1H).

Ejemplo 5

El procedimiento ilustrado en el ejemplo 3 también fue empleado para obtener los productos B-E, G, H y J a 'Z a partir de los correspondientes ácidos carboxílicos y alcoholes, en la forma siguiente:

5

Producto B a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

10

Producto C a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-bromo-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 30% p/p del isómero (+)-cis).

15

Producto D a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 40% p/p del isómero (+)-cis).

20

Producto E a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

Producto G a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto H a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (-)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

5 Producto J a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (+)-trans-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto K a partir de alcohol pentafluorobencílico y ácido (-)-trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

10 Producto L a partir de (+)-1-(pentafluorofenil)etanol y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

15 Producto M a partir de alcohol (+)-alfa-ciano-3-pentafluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(Z-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

20 Producto N a partir de alcohol 4-clorotetrafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

Producto O a partir de alcohol 4-clorotetrafluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto P a partir de alcohol 4-bromotetrafluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

5 Producto Q a partir de alcohol 2,3,4,5-tetrafluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto R a partir de alcohol 2,3,4,6-tetrafluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

10

Producto S a partir de alcohol 4-cloro-2,3,5-trifluorobencílico y ácido (+)-cis/trans-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico (conteniendo 50% p/p del isómero (+)-cis).

15 Producto T a partir de alcohol 2,3-difluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto U a partir de alcohol 2,4-difluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

20

Producto V a partir de alcohol 2,5-difluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto W a partir de alcohol 2,6-difluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

5 Producto X a partir de alcohol 2-fluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Producto Y a partir de alcohol 3-fluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

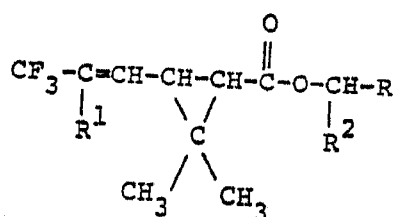
10 Producto Z a partir de alcohol 4-fluorobencílico y ácido (+)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano carboxílico.

Los productos precedentes fueron identificados por espectroscopía R.M.N. y/o microanálisis elemental.

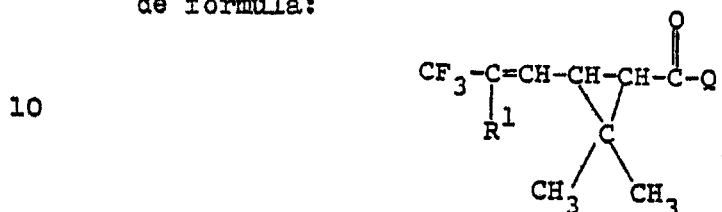
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

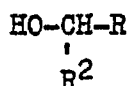
1.- Procedimiento para la preparación de ésteres halogenados de ácidos ciclopropánicos, de fórmula:



5 en donde R¹ es cloro, bromo, fluoro o trifluorometilo, R² es hidrógeno, metilo o ciano y R es un grupo halofenilo llevando al menos un átomo de fluor; caracterizado porque comprende la etapa de reaccionar un compuesto de fórmula:



en donde R¹ tiene cualquiera de los significados anteriores, y Q representa halo, preferiblemente cloro, con un compuesto de fórmula:



15 en donde R y R² tienen cualquiera de los significados anteriores, efectuada opcionalmente en presencia de una.

base.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base es piridina.

5 3.- Procedimiento para la preparación de ésteres halogenados de ácidos ciclopropánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABRIL 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO
D. P. Firmado: J. Suarez Diaz

pey