

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 476**

51 Int. Cl.:

C07C 69/145 (2006.01)

A01N 31/00 (2006.01)

A01N 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2019** **PCT/ES2019/070770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2020** **WO20099705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2019** **E 19829663 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2022** **EP 3882232**

54 Título: **Composición que atrae a la especie *Delottococcus aberiae***

30 Prioridad:

13.11.2018 ES 201831098

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2022

73 Titular/es:

ECOLOGIA Y PROTECCION AGRICOLA, S.L.
(50.0%)

Gregal, 11 Pol. Ind., Ciutat de Carlet

46240 Carlet, Valencia, ES y

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)

72 Inventor/es:

NAVARRO FUERTES, ISMAEL;

VACAS GONZÁLEZ, SANDRA;

NAVARRO LLOPIS, VICENTE;

MARZO BARGUÉS, JAVIER;

CARBONELL GARCIA, ALEJANDRO y

PRIMO MILLO, JAIME

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 913 476 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que atrae a la especie *Delottococcus aberiae*

5 Campo técnico

La presente invención se enmarca en el sector técnico del control de plagas agrícolas, particularmente en relación con un producto atrayente para insectos de la especie *Delottococcus aberiae*.

10 Estado de la técnica anterior a la invención

"Cotonet de les Valls", *Delottococcus aberiae* (De Lotto) (Hemiptera: Pseudococcidae), es una nueva plaga de los cítricos en el Mediterráneo. Los primeros individuos de *Delottococcus aberiae* se detectaron en 2009 en Benifairó de les Valls (Valencia), causando severas deformaciones en naranjas y mandarinas, que han provocado su total depreciación comercial (Beltrà, A; García Marí, F; Soto, A. 2013. "Cotonet de les Valls", *Delottococcus aberiae*, nueva plaga de los cítricos. Levante Agrícola 419, 348-352). Asimismo, como con otros *Pseudococcidae*, se alimenta de savia y produce melaza, provocando la proliferación de hongos saprófitos, así como una disminución de la tasa de fotosíntesis y la pérdida de vigor de la planta.

20 Esta especie es originaria de África subsahariana y su presencia solo se había descrito en algunos países de África central y meridional: Kenia, Mozambique, Suazilandia, Sudáfrica, Tanzania y Zimbabue (Ben-Dov, Y., Miller, D.R., Gibson, G.A.P. 2013. ScaleNet, *Delottococcus aberiae*. 20 de mayo de 2013. <http://www.sel.barc.usda.gov/catalogs/pseudoco/Delottococcusaberiae.htm>), por lo que su introducción en España tuvo que estar relacionada con la importación de materia vegetal de uno de estos países.

25 *Delottococcus aberiae* es un insecto polífago mencionado en, cultivos tropicales, subtropicales y templados, tales como café, guayaba o aceitunas (De Lotto, G. 1961. New Pseudococcidae (Homoptera: Coccoidea) de África. Bull. Br. Mus. (Nat. Hist.) Entomol. 10: 211-238), pero nunca antes se había descrito como perjudicial para los cítricos. Esto se debe a esta reciente invasión contra la cual, lamentablemente, no existen medios de control específicos, ya que es una nueva plaga para los cultivos de cítricos a nivel mundial. Además de la depreciación comercial de la fruta, la presencia de esta plaga en la misma puede causar serios problemas de cuarentena para las exportaciones de cítricos, ya que es una plaga nueva para los cítricos en Europa, restringida a África hasta ahora.

35 Hoy en día, los principios activos recomendados contra *pseudococcidae* son aceite mineral, espirotetramat, clorpirifos y clorpirifos-metilo (Urbaneja A., Catalan J., Tena A., Jacas, J. 2015. Gestión Integrada de Plagas de Cítricos, <http://gipcitricos.ivia.es>), siendo los dos últimos los más activos contra *Delottococcus aberiae*. Lamentablemente, estos principios tienen un uso restringido, por lo tanto, se requieren herramientas alternativas para el manejo de esta plaga. En cuanto al control biológico, se ha demostrado que *Delottococcus aberiae* tiene una fuerte respuesta defensiva y es capaz de encapsular los huevos de varios parasitoides *pseudococcidae* generales, tales como *Acerophagus angustifrons* (Gahan), *Anagyrus* sp., cerca de *pseudococos* (Girault), y *Leptomastix algerica* Trjapitzin (Hymenoptera: Encyrtidae) (Tena, A., J. García-Bellón, and A. Urbaneja. 2017. Native and naturalized mealybug parasitoids fail to control the new citrus mealybug pest *Delottococcus aberiae*. J. Pest Sci. 90: 659-667). Se están realizando esfuerzos considerables para la importación y liberación de parasitoides de la región de origen, pero mientras tanto, la única estrategia que podría utilizarse en el corto plazo es adelantar la acción de *Cryptolaemus montrouzieri* liberando este coccinélido depredador.

La detección y monitorización de poblaciones de *pseudococcidae* es clave para la mejora de su control tanto en ecosistemas agrícolas como ornamentales, pero a veces consiste en una laboriosa inspección visual del material vegetal en la búsqueda de formas vivas y el recuento de todos los estadios del insecto. Como alternativa, se pueden utilizar trampas de cartón corrugado para el muestreo estacional de formas vivas y/o trampas de pegamento para monitorizar el vuelo de los machos (Martínez-Blay, V., Perez-Rodriguez, J., Tena, A., & Soto, A. (2018). Density and phenology of the invasive mealybug *Delottococcus aberiae* on citrus: implications for integrated pest management. Journal of Pest Science, 91(2), 625-637). Esta última técnica requiere la disponibilidad de atrayentes específicos de la especie, tales como las feromonas sexuales, que hasta ahora no estaban disponibles para *Delottococcus aberiae*.

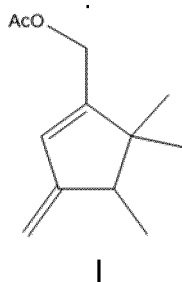
55 Además, se conoce el uso de estas feromonas sexuales en tratamientos comerciales para el control de plagas de Coccoidea (*Aonidiella aurantii* Maskell (Scalebur®, Ecología y Protección Agrícola, Valencia) and *Planococcus ficus* Signoret (CheckMate® VMB-XL, Suterra, Bend, EE. UU.)) utilizando técnicas tales como la confusión sexual, en la que el macho es incapaz de encontrar una hembra mediante la acción de diversos mecanismos que provocan la interrupción de la cópula. Sin embargo, ninguno de los compuestos existentes tiene un efecto sobre *Delottococcus aberiae*.

65 Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un compuesto que permita el control y la monitorización específicamente de la población de *Delottococcus aberiae*, y que, además de ser eficaz, permita el uso del mismo en métodos ambientalmente sostenibles para su control.

Breve descripción de la invención

La presente invención resuelve los problemas descritos en el estado de la técnica debido a que proporciona un compuesto atrayente para insectos de la especie *Delottococcus aberiae*.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I (en lo sucesivo en el presente documento compuesto de la presente invención):



estereoisómeros y mezclas de los mismos.

En la presente invención, el compuesto de fórmula I se refiere a acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo, estereoisómeros y mezclas de los mismos.

El compuesto de la presente invención puede existir como estereoisómeros o mezclas de estereoisómeros en cualquier proporción, por ejemplo, el compuesto de la presente invención puede tener una configuración L, configuración D, o puede estar en forma racémica.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición atrayente para insectos de la especie *Delottococcus aberiae* (en lo sucesivo en el presente documento composición de la presente invención) que comprende el compuesto de la presente invención.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende una cantidad del compuesto de la presente invención comprendida entre 0,001 y 1000 mg. Preferentemente, la cantidad eficaz está comprendida en un intervalo de 0,001 a 200 mg.

Como se conoce por un experto en la materia, la cantidad de compuesto es variable en función del tipo de área, zona u objeto a tratar, las condiciones ambientales y el número de días de atracción necesarios, así como la proporción particular de enantiómeros presentes en el acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo utilizado.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende al menos un ingrediente.

En la presente invención, ingrediente se refiere a cualquier sustancia activa incorporada en la composición para llevar a cabo al menos una función específica.

Más particularmente, el ingrediente se selecciona de antioxidantes, agentes de protección contra la radiación, agentes de control de insectos, feromonas y mezclas de los mismos.

En la presente invención, antioxidante se refiere a cualquier sustancia capaz de retrasar o prevenir la oxidación de uno o más componentes de la composición de la presente invención. Preferentemente, el agente antioxidante de la composición de la presente invención se selecciona de: ácido ascórbico, ácido eritórlico, ascorbato de sodio, ascorbato de calcio, hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), dióxido de azufre, eritorbato de sodio, estearato de ascorbilo, galato de propilo, galato de octilo, galato de dodecilo, hidrosulfito de sodio, lecitina, palmitato de ascorbilo, *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) y tocoferoles naturales y/o sintéticos y cualquier combinación de los antioxidantes anteriormente mencionados.

En una realización más particular, en la composición atrayente de la presente invención, el agente antioxidante está comprendido en una proporción de 1:1000 y 1:20 en peso con respecto al contenido en peso de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metil-eneciclopent-1-en-1-il)metilo. El agente antioxidante se encuentra preferentemente en una proporción de 1:100 en peso con respecto al contenido en peso de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo.

En la presente invención, los agentes de protección contra la radiación UV se refieren a cualquier compuesto capaz de proteger y preservar contra la degradación solar uno o más componentes de la composición de la presente invención. Los agentes de protección contra la radiación UV de la presente invención se refieren preferentemente a

derivados de PABA, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, bencimidazoles, antranilatos, derivados de terpenos, óxidos inorgánicos y cualquier combinación de los agentes de protección UV anteriores. Se refieren preferentemente al ácido 4-aminobenzoico, 4-hidroxibenzofenona, salicilato de 2-etilhexilo, trans-4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilhexilo, óxido de titanio y/u óxido de zinc, y cualquier combinación de los agentes de protección UV anteriores.

En una realización más particular, en la composición atrayente de la presente invención, el agente de protección contra la radiación UV está comprendido entre una proporción 1:200 y 1:20 en peso con respecto al contenido en peso de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo. El agente de protección contra la radiación UV se encuentra preferentemente en una proporción 1:50 en peso con respecto al contenido en peso de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo.

En la presente invención, agente de control de insectos se refiere a una sustancia química que provoca la muerte del insecto. Más particularmente, se refiere a insecticidas, más particularmente a insecticidas organoclorados, insecticidas organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, ácidos tetrámicos, biorracionales y una combinación de los mismos.

En la presente invención, feromona se define como cualquier sustancia secretada por un animal y que provoca una reacción o un comportamiento específico en un miembro de la misma especie, y en particular, una feromona sexual se define como aquella sustancia secretada por uno de los sexos de la especie y que provoca una respuesta de atracción y cópula en el otro sexo. Asimismo, cairomona se refiere a cualquier sustancia secretada por un organismo y que está implicada en la comunicación entre individuos de diferentes especies, beneficiando al organismo que la recibe.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende al menos un excipiente químicamente aceptable.

En la presente invención, excipiente químicamente aceptable se refiere a cualquier sustancia que se incorpora en la composición de la presente invención para proporcionar forma, consistencia, aroma, olor, color, etc. Más particularmente, el excipiente se selecciona de aglutinantes, diluyentes, disolventes, disgregantes, lubricantes, colorantes, edulcorantes, potenciadores del sabor, conservantes y mezclas de los mismos.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención se presenta en una formulación seleccionada de emulsión, solución, dispersión, pulverización, líquido, gel, polvo, gránulo, pasta y pastilla.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención se incorpora en un vehículo.

En la presente invención, vehículo se refiere a un sustrato o matriz capaz de transportar o contener el compuesto de la presente invención o la composición de la presente invención. Más particularmente, el vehículo se selecciona de una matriz polimérica, madera, cerámica, metal, cuero, nailon, caucho, parafina, cera, algodón, espuma, material textil, gránulos, polímeros, sílices, resinas y cintas adhesivas, entre otros.

En un aspecto más particular, el compuesto de la presente invención o la composición de la presente invención se deposita, absorbe, adsorbe, pulveriza o recubre, en cualquier forma física o química permitida, en el vehículo, según la naturaleza del compuesto, la composición y el vehículo.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo atrayente para *Delottococcus aberiae* que comprende un vehículo que contiene el compuesto de la presente invención o la composición de la presente invención. En una realización particular, el dispositivo de la presente invención comprende una trampa.

En la presente invención, trampa se refiere a cualquier dispositivo que atrapa y/o afecta insectos y/o los retiene. En una realización particular, la trampa comprende una sustancia que es tóxica o patógena para el insecto diana. En una realización más particular, la trampa es una superficie que comprende un adhesivo.

En una realización particular, el vehículo del dispositivo de la presente invención se encuentra en la trampa.

En una realización particular, el vehículo del dispositivo de la presente invención está separado de la trampa.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* (en lo sucesivo en el presente documento, método de la presente invención) que comprende el uso del compuesto de la presente invención o la composición de la presente invención. Más particularmente, el método de la presente invención comprende el uso del dispositivo de la presente invención.

En una realización particular, el método para el control y/o monitorización se realiza mediante atracción de machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

En otra realización particular, el método para el control y/o monitorización se realiza por confusión sexual de individuos machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

5 En otra realización particular, el método para el control y/o monitorización se realiza mediante la muerte de individuos machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

Breve descripción de las figuras

10 Figura 1: La figura 1 muestra la detección de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo en muestras de volátiles de individuos de *Delottococcus aberiae* criados en un laboratorio en limones. Se muestran los siguientes: (A) acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo sintético como racemato, (B) muestra de volátiles de hembras vírgenes, (C) muestra de volátiles de hembras copuladas. Se puede observar que el pico con un tiempo de retención de 24,24 min detectado en las muestras de hembras vírgenes (B) no se presenta en las muestras de hembras copuladas (C), y coincide con la muestra sintética de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo (A).

15 Figura 2: La figura 2 muestra la respuesta de machos de *Delottococcus aberiae* al acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo en la prueba de elección en condiciones de laboratorio: control negativo frente a acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo. Los porcentajes son respecto al total de individuos que mostraron actividad. El control negativo fue el disolvente pentano en todos los casos. Hay diferencias significativas (prueba X^2 , $P < 0,05$).

20 Figura 3: La figura 3 muestra la media ($\pm$ error estándar) del número de machos de *Delottococcus aberiae* capturados por la trampa y el día de la prueba para determinar la respuesta de atracción de campo al acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo. Hay diferencias significativas (ANOVA, prueba LSD a $P < 0,05$).

25 Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1: Detección de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo en muestras de hembras de Delottococcus aberiae vírgenes mediante técnicas de captura de volátiles

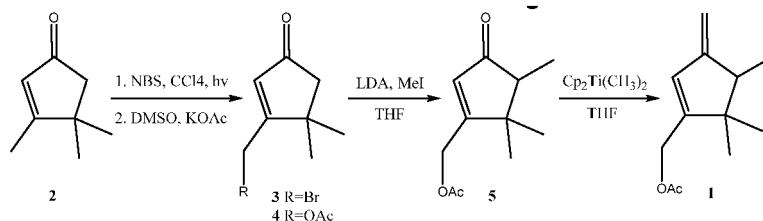
30 Para capturar los volátiles emitidos por las hembras de *Delottococcus aberiae* en diferentes estados sexuales, se utilizaron individuos criados en laboratorio mantenidos en limones cultivados de manera ecológica en el Centro de Ecología Química Agrícola (Universidad Politécnica de Valencia, Valencia). La cría se mantiene en condiciones controladas, a 23 ± 2 °C y 60-70 % de humedad relativa.

35 Los volátiles desprendidos por los insectos se muestrearon mediante la aireación de los individuos y captura de la descarga en cartuchos de vidrio llenos de la matriz adsorbente Porapak-Q. Se colocaron grupos de 200-300 individuos sobre el sustrato de cría en recipientes de vidrio de 5 l, haciendo pasar por dichos recipientes una corriente de aire filtrado de 0,4 l/min w. Cada 7-8 días, el material adsorbente se lavó con 20 ml de pentano para eluir las sustancias capturadas. Los eluyentes se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés). El análisis cromatográfico se realizó en equipo Clarus 600 GC-MS (PerkinElmer Inc.) con columna capilar ZB-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μ m; Phenomenex Inc.) y el siguiente programa de temperatura: 40 °C durante 2 min; 5 °C/min hasta 180 °C y aumentando después hasta 280 °C a 10 °C/min, manteniendo a 280 °C durante 1 min. Se utilizó helio como gas vehículo con un caudal de 1 ml/min. La detección se realizó en modo de impacto de electrones (70 eV) y la temperatura de la fuente de ionización y la línea de transferencia fue de 200 °C y 250 °C, respectivamente. Una vez que se detectó un pico exclusivo de las muestras de hembras vírgenes, se aisló de la mezcla eluida mediante el siguiente método: (1) cromatografía de gravedad del extracto total con mezclas de pentano:éter dietílico (100:0, 95:5, 80:20, 0:100) como eluyentes; (2) localización del pico en la fracción correspondiente mediante GC-MS; (3) aislamiento de la sustancia en la fracción mediante GC preparativa. La cromatografía de gases preparativa se realizó con un equipo Clarus 500 GC (Perkin Elmer) con detector de ionización de llama y columna capilar TRB-1 (30 m x 0,53 mm d.i. x 0,5 μ m; Teknokroma Analítica SA, Sant Cugat del Vallés, Barcelona, España). La temperatura del horno se fijó a 40 °C durante 2 min, aumentando posteriormente a 3 °C/min hasta 100 °C y a 30 °C/min hasta 280 °C, que finalmente se mantiene durante 12 min. Una vez aislado, la elucidación estructural se realizó con los datos proporcionados por el espectro GC-MS y el espectro de resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés) en equipos marca Bruker de 600 MHz. Por último, los espectros de la sustancia natural se compararon con los de una muestra sintetizada por Ecología y Protección Agrícola SL (Carlet, Valencia).

El análisis cromatográfico reveló un pico que aparecía exclusivamente en las muestras de volátiles desprendidos por hembras vírgenes y no en las de hembras que habían copulado o de individuos inmaduros, como se puede observar en la figura 1. Este pico se correspondía con acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo, identificado por medio de datos espectrofotométricos, y posteriormente confirmado por comparación con una muestra sintética producida en un laboratorio como se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 2: síntesis de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenciclopent-1-en-1-il)metilo

65 La síntesis del mismo se realizó según el esquema 1 que se muestra a continuación:



Esquema 1

5 Como se puede observar en el esquema, se sometieron 1, 500 mg de cetona 2 (Leviredend, M.L.; Conia, Sur J.M. Sur la preparation de cyclopenténones par action de l'acide phosphorique sur les esters d'acides éthyléniques, Bulletin de la société chimique de France, 8-9, 1970), a una reacción de bromación alílica utilizando 1,2 mg de N-bromosuccinimida en tetracloruro de carbono catalizada por irradiación con luz visible con una lámpara de 400 W de potencia durante 6 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se filtró la solución y se evaporó el disolvente al vacío. El residuo obtenido se disuelve en 5 ml de DMSO y se añaden en porciones 1,5 equivalentes de acetato de potasio con agitación. Transcurridas 2 h y confirmado el final de la reacción por cromatografía en capa fina o cromatografía de gases, la mezcla se vierte sobre 40 ml de acetato de etilo y se lava con agua (15 ml X 3) y salmuera (15 ml). La solución resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se evapora al vacío. El residuo se purifica en columna obteniendo 400 mg (54 % de rendimiento) de cetona 4. Datos espectroscópicos para cetona 4: δ_H (300 MHz, Cloroformo-d) 5,99 (1 H, t, J 1,8 Hz), 4,91 (2 H, d, J 1,8 Hz), 2,36 (2 H, s), 2,15 (3 H, s), 1,28 (6 H, s). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 206,72, 181,22, 170,49, 127,55, 60,28, 52,19, 41,94, 27,35, 20,85. EM (70 eV) m/z: 43 (100), 67 (23), 79 (42), 95 (12), 110 (18), 125 (63), 140 (52), 167 (10), 182 (12, M+).

20 Se añade gota a gota cetona 4 (400 mg, 2,2 mmol) disuelta en THF (2 ml) a una solución de LDA (1,25 eq.) a $-78^\circ C$. Después de que hayan transcurrido 30 minutos, se añade 1 ml de yoduro de metilo y se deja calentar la solución a temperatura ambiente durante 2 h, y se mantiene a esta temperatura durante otras 3 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se vierte sobre agua y se extrae con éter dietílico (2 X 50 ml). La fase orgánica se lava con salmuera (2 X 10 ml), se seca con sulfato de magnesio y el disolvente se elimina al vacío. El producto de reacción en bruto se purifica por cromatografía en columna, obteniendo 110 mg (25 % de rendimiento) de metil cetona 5. Datos espectroscópicos de la cetona 5: δ_H (300 MHz, cloroformo-d) 6,00 (1 H, t, J 1,8 Hz), 4,92 (1 H, d, J 1,8 Hz), 2,23 (1 H, q, J 7,5 Hz), 2,14 (3 H, s), 1,25 (3 H, s), 1,09 (3 H, s), 1,08 (3 H, d, J 7,5 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 209,01, 179,73, 170,51, 126,26, 60,59, 53,73, 44,90, 26,17, 23,91, 20,85, 9,73. EM (70 eV) m/z: 43 (100), 55 (23), 67 (33), 77 (14), 93 (38), 108 (20), 121 (14), 139 (57), 154 (32), 181 (22), 196 (8, M+).

30 Se suspenden 300 miligramos (2,5 eq.) de dicloruro de bisisclopentadienil titanio (II) en 10 ml de tolueno se suspenden en un matraz de fondo redondo y se enfrían a $0^\circ C$, y se le añaden 0,85 ml (2 eq.) de una solución de cloruro de metil magnesio 3 M en THF. Después de que hayan transcurrido 20 minutos, se deja calentar a t.a. y se mantiene a esta temperatura durante 1 h. A la mezcla anterior se le añaden 110 mg (0,56 mmol) de cetona 5 disueltos en 1 ml de tolueno. La solución resultante se calienta a $70^\circ C$ durante 24 horas, al cabo de las cuales se enfría y se vierte sobre agua. La mezcla se extrae con éter dietílico (2 X 30 ml) y las fases orgánicas agrupadas se lavan sucesivamente con una solución de bicarbonato al 5 % (2 X 15 ml) y salmuera (2 X 10 ml). Por último, la fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se elimina al vacío. El producto obtenido se purifica por cromatografía en columna, obteniendo 16 mg de dieno 1 (15 % de rendimiento). Datos espectroscópicos para cetona 5: δ_H (300 MHz, Benzeno- d_6) 6,06 (1 H, s), 4,94 (1 H, d, J 2,5 Hz), 4,74 (1 H, d, J 2,4 Hz), 4,70 - 4,55 (2 H, m), 2,36 (1 H, qt, J 7,1, 2,5 Hz), 1,69 (3 H, s), 0,93 (3 H, d, J 7,1 Hz), 0,88 (3 H, s), 0,75 (3 H, s). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ 169,76, 156,66, 153,41, 129,24, 103,10, 60,76, 49,43, 47,55, 25,92, 22,09, 20,44, 12,42. EM (70 eV) m/z: 43 (72), 53 (12), 65 (14), 77 (21), 79 (19), 91 (40), 105 (20), 119 (100), 121 (72), 134 (22), 194 (10, M+).

45 Los enantiómeros que componen la muestra sintética se separaron mediante cromatografía líquida quiral preparativa en un equipo VWR LP-1100 utilizando una columna quiral DAICEL 19335 AD-H (1 X 25 cm) con una mezcla 99:1 de hexano:isopropanol como eluyente. El signo de la rotación óptica específica (levorrotatoria o dextrorrotatoria) de cada uno de ellos se asignó en un polarímetro Perkin-Elmer utilizando una lámpara de sodio (línea D, 589 nm) y una celda de 1 dm de longitud. La comparación mediante cromatografía de gases quiral permitió asignar el isómero levorrotatorio al compuesto natural aislado de las hembras (equipo Clarus 500 GC (Perkin Elmer) con detector de ionización de llama y columna capilar InertCap CHIRAMIX (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 μm ; GL Sciences Inc., Tokio, Japón).

Ejemplo 3: Pruebas biológicas sobre la actividad del acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo en condiciones de laboratorio

55 La respuesta de los machos de *Delottococcus aberiae* a acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo se evaluó en el Centro de Ecología Química Agrícola (UPV, Valencia) mediante una prueba de actividad en una placa de Petri de vidrio. Las pruebas se realizaron con luz y en las mismas condiciones de cría, a $23 \pm 2^\circ C$ y 60-70 % de humedad relativa.

Para estas pruebas, también se utilizaron machos de cría, separados en placas de Petri justo cuando el capullo algodonoso comienza a formarse. Después de convertirse en pupa y finalmente emerger del capullo, los insectos se observan bajo un visor binocular para confirmar su estado antes de seleccionarlos para la prueba.

El método utilizado se describe a continuación: para cada prueba, se colocaron en extremos opuestos de la placa de Petri una muestra de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo y un control negativo (disolvente pentano sin actividad), dispuestos en papel de filtro de 1 cm² en una cantidad de 10 µl. Inmediatamente, los grupos de machos se depositan cuidadosamente sobre la placa de prueba con la ayuda de un cepillo muy fino. Por tanto, se registra el comportamiento de los individuos con respecto a las fuentes de estimulación durante 10 min. Una vez finalizada la prueba, los insectos se descartan, de manera que cada insecto se expone a estímulos olfativos una sola vez. Los datos obtenidos se analizaron mediante una prueba de Chi-cuadrado (χ^2 , $P < 0,05$).

Los resultados que se muestran en la figura 2 indican que existe una respuesta atrayente significativa en los machos a los trozos de papel de filtro impregnados con la feromona sintética.

*Ejemplo 4: Pruebas de campo sobre la respuesta de atracción en machos de *Delottococcus aberiae**

La respuesta en machos de *Delottococcus aberiae* a acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo se evaluó en dos pruebas de campo realizadas en una parcela de cítricos variedad Marisol, ubicada en Sagunto (Valencia), durante los meses de mayo-junio de 2018. En una primera prueba, se instalaron 3 bloques de 2 dispositivos, siendo dichos dispositivos: (A) un dispositivo con soporte, sin sustancia atrayente y con una trampa que consistía en una lámina blanca con adhesivo, (B) un dispositivo con vehículo con cebo que contenía 500 µg de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo y una trampa que consistía en una lámina blanca con adhesivo (95 x 150 mm) (en cada bloque, los dispositivos se ubicaron a una distancia de 20 m entre sí, mientras que la distancia entre bloques era de al menos 30 m. Los vehículos cargados con acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo eran vehículos de tipo tabique y se insertaron en el centro de la trampa.

Las capturas obtenidas en cada una de las trampas se revisaron cada semana y los individuos capturados se llevaron al laboratorio para identificarlos y contarlos. Las trampas en el mismo bloque se rotaron cada semana.

El número de machos capturados por trampa y día se comparó mediante un análisis de varianza (ANOVA; prueba LSD para comparación de medias, $P < 0,05$), sujeta a transformación ($\ln(x+1)$) de los datos para homogeneizar la varianza.

Los resultados muestran que los dispositivos con cebo que contenían acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo tienen un poder de atracción significativamente mayor que las trampas sin atrayente, como se muestra en la figura 3. La carga probada de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo fue de 300 µg por tabique.

Los resultados del análisis del contenido de atrayente después de 20 días muestran que el contenido final de la sustancia fue de 109 µg. Por tanto, la emisión media para esos 20 días es de $9,45 \pm 2,13$ µg/día. Con respecto al nivel de capturas obtenidas, los resultados se pueden observar en la siguiente Tabla 1:

Tratamiento	Capturas de machos por trampa y día
Feromonas	61,0
Feromonas	52,7
Feromonas	58,0
Control	0,0
Control	0,3
Control	0,0

En promedio, se obtuvieron 57,22 capturas en campo por trampa y día en las trampas con cebo con feromonas respecto a las 0,11 capturas en los controles, lo que implica una diferencia significativa en el análisis de varianza ($F=553,47$; $Gl:1,5$; $P < 0,001$).

En una segunda prueba, esto se realizó de la misma manera que la prueba 1, pero el dispositivo B incluía un cebo que contenía 100 µg de acetato de (4,5,5-trimetil-3-metilenociclopent-1-en-1-il)metilo.

Los resultados del análisis del contenido de atrayente después de 20 días muestran que el contenido final de la sustancia es de 91 µg. Por tanto, la emisión media para esos 20 días es de $0,55 \pm 0,42$ µg/día.

En promedio, se obtuvieron 9,14 capturas en campo por trampa y día en las trampas con cebo con feromonas respecto a las 0,06 capturas en los controles, lo que implica una diferencia significativa en el análisis de varianza ($F= 5,22$ $Gl:1,16$; $P < 0,036$).

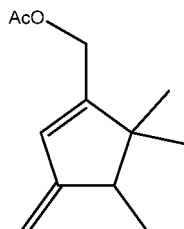
Con respecto al nivel de capturas, los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 2:

Tratamiento	Capturas de machos por trampa y día
Feromonas	13,4
Feromonas	37,3
Feromonas	7,8
Control	0,1
Control	0
Control	0,1
Feromonas	4,7
Feromonas	15,3
Feromonas	1,3
Control	0,1
Control	0
Control	0
Feromonas	1,2
Feromonas	1,1
Feromonas	0,2
Control	0,1
Control	0,1
Control	0

- 5 Por tanto, las capturas con emisiones entre $0,55 \pm 0,42$ y $9,45 \pm 2,13$ microgramos por día muestran capturas significativas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I,



estereoisómeros y mezclas de los mismos.

2. Una composición atrayente para insectos de la especie *Delottococcus aberiae* que comprende un compuesto según la reivindicación 1.

3. La composición según la reivindicación 2, que comprende al menos un ingrediente.

4. La composición según la reivindicación 3, en donde el ingrediente se selecciona de atrayentes, antioxidantes, agentes de protección contra la radiación, agentes de control de insectos, feromonas, kairomonas y mezclas de los mismos.

5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, que comprende al menos un excipiente químicamente aceptable.

6. La composición según la reivindicación 5, en donde el excipiente se selecciona de aglutinantes, diluyentes, disgregantes, lubricantes, colorantes, edulcorantes, potenciadores del sabor, conservantes y mezclas de los mismos.

7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición se presenta en una formulación seleccionada entre emulsión, solución, dispersión, pulverización, líquido, gel, polvo, gránulo, pasta y pastilla.

8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque está incorporada en un vehículo.

9. La composición según la reivindicación 8, en donde el vehículo es una matriz.

10. Un dispositivo atrayente para *Delottococcus aberiae* que comprende un vehículo que contiene el compuesto según la reivindicación 1 o una composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

11. El dispositivo atrayente para *Delottococcus aberiae* según la reivindicación 10, que comprende una trampa.

12. Un método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* que comprende el uso de un compuesto según la reivindicación 1 o de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

13. El método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* según la reivindicación 12, que comprende el uso de un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11.

14. El método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde el control se realiza por atracción de individuos machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

15. El método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde el control se realiza por confusión sexual de individuos machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

16. El método para el control y/o monitorización de poblaciones de *Delottococcus aberiae* según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde el control se realiza mediante la muerte de individuos machos que pertenecen a la especie de *Delottococcus aberiae*.

Figura 1

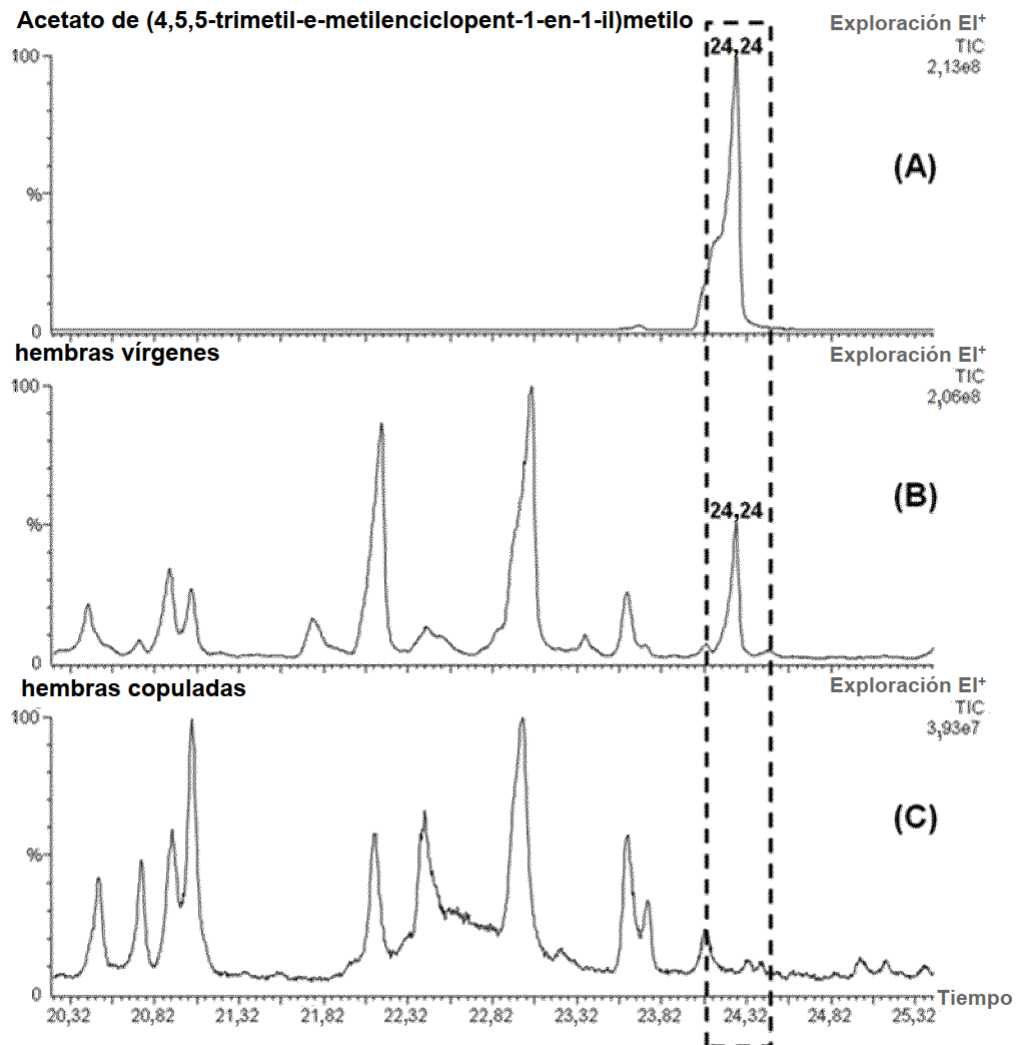


Figura 2

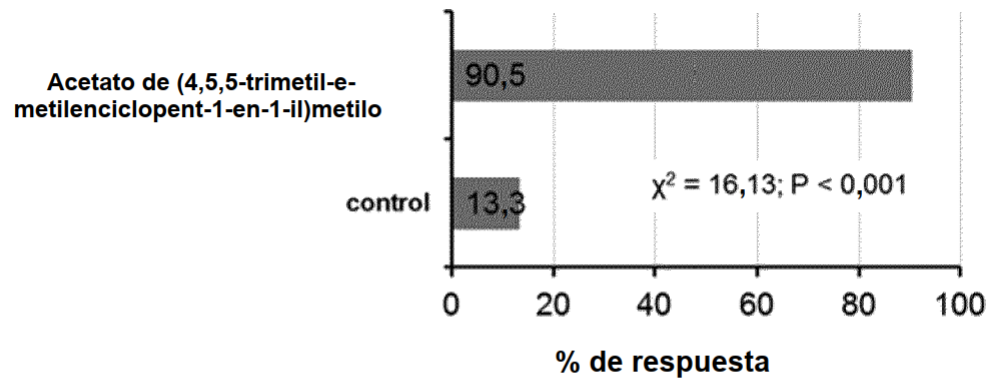


Figura 3

