



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0817771-6 B1

(22) Data do Depósito: 15/09/2008

(45) Data de Concessão: 02/08/2016



(54) Título: ÉSTERES POLIENILCICLOPROPANOCARBOXÍLICOS COM ALTA ATIVIDADE INSETICIDA.

(51) Int.Cl.: A01N 53/00; C07C 69/743

(30) Prioridade Unionista: 17/09/2007 IT MI2007A001790

(73) Titular(es): ENDURA S.P.A.

(72) Inventor(es): VALERIO BORZATTA, GRETA VARCHI, ELISA CAPPARELLA, ARTURO BATTAGLIA, FEDERICO TREFILETTI

**ÉSTERES POLIENILCICLOPROPANOCARBOXÍLICOS COM ALTA ATIVIDADE
INSETICIDA**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se ao campo dos inseticidas derivados do ácido crisantêmico.

ESTADO DA TÉCNICA

O ácido 2,2-dimetil-3-(2-metilpropenil)ciclopropano-
carboxílico (ácido crisantêmico) é um material de partida
10 para a síntese de um número de inseticidas piretróides,
amplamente utilizado em agricultura e domesticamente para o
controle de formigas, aranhas, mosquitos, moscas e outros
insetos indesejados. Os ésteres do dito ácido e seus
derivados na posição 3 do anel ciclopropano são de
15 interesse particular. Incluídos nestes estão o derivado 3-
diclorovinil esterificado com álcool 2,3,5,6-tetra-
fluorbenzílico (transflutrin), e o (2,3,5,6-tetrafluor-4-
metoxi-metil)benzil-2,2-dimetil-3-prop-1-enilciclopropano-
carboxilato (metoflutrin); o metoflutrin e outros compostos
20 similares são descritos no documento EP-A-939 073. Outros
derivados 3-vinil-2,2,dimetilciclopropanocarboxílicos
esterificados com alcoóis furil ou tienil são conhecidos do
documento DE-A-2 113 124. No documento EP-A-31 041 são
descritos ésteres fenoxibenzílicos do ácido
25 ciclopropanocarboxílico, contendo na posição 3 um
substituente dieno mono/poli-halogenado. *Pestic.Sci.*, 1976,
7, p. 499-502 descreve derivados 3-alcadienilciclo-
propanocarboxílicos, nos quais o grupo carboxil é
esterificado com 5-benzil-3-furanmetanol. Derivados
30 similares são conhecidos do documento DE-A-2 231 436.

Apesar da existência dos diferentes inseticidas mencionados acima, era sentida uma necessidade por novos compostos inseticidas de potência mais elevada, com um espectro mais amplo de ação e bem tolerados pelo homem e
5 animais.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

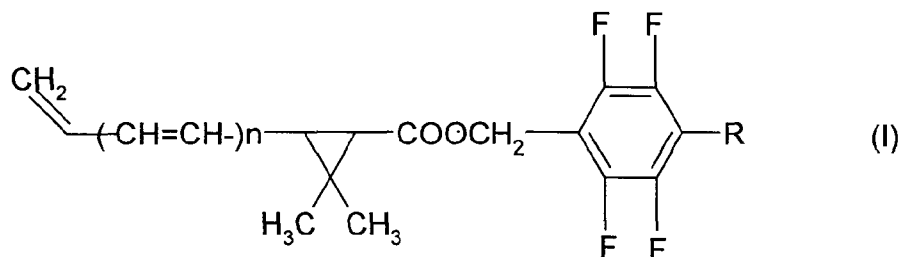
Figura 1: Estrutura dos compostos dos exemplos 1-3 da invenção com os indicadores estereoquímicos;

Figura 2: Estrutura dos compostos dos exemplos 4 e 8 da invenção e do composto comparativo do exemplo 7 com os
10 indicadores estereoquímicos.

SUMÁRIO

Foi agora observado que compostos de fórmula estrutural (I):

15



onde n escolhido entre 1 e 2 e R é escolhido entre -H, -CH₃, C₂H₅, -OCH₃, -OC₂H₅, e -CH₂-OCH₃ exibem uma
20 atividade inseticida inesperadamente alta.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os compostos preferidos de acordo com a invenção são aqueles apresentando a fórmula (I) em que R é H ou -CH₂-OCH₃. Particularmente preferidos são os compostos a
25 seguir:

(1RS,3RS)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-

dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

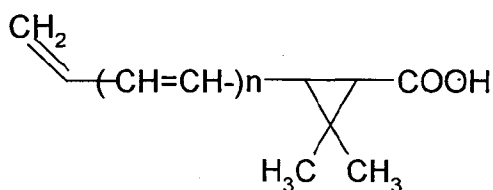
5 (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-(Hexa-1,3(E)-5(E/Z)-1,3,5-trienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

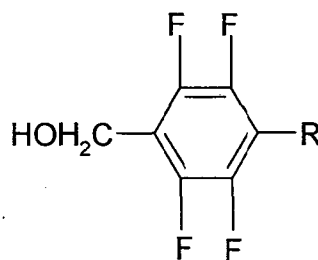
(1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-10 1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoximetil benzil.

Observou-se que os compostos de fórmula (I), comparados a outros derivados ésteres 2,3,5,6-tetrafluorbenzílicos de ácido 2,2-dimetilciclopropanocarboxílico comumente utilizados, tais como transflutrin e metoflutrin, 15 são surpreendentemente mais ativos. O espectro de ação é amplo e inclui insetos voadores e rastejantes comuns; preferido entre os insetos voadores é o mosquito; preferidos entre os insetos rastejantes são os artrópodes, por exemplo, os Blattellidae.

20 A invenção compreende um processo para a síntese dos compostos de fórmula (I) mencionados acima. Estes podem ser produzidos por esterificação de um ácido de fórmula (II) com um álcool de fórmula (III) onde, nas ditas fórmulas, n e R apresentam os significados acima.



(II)

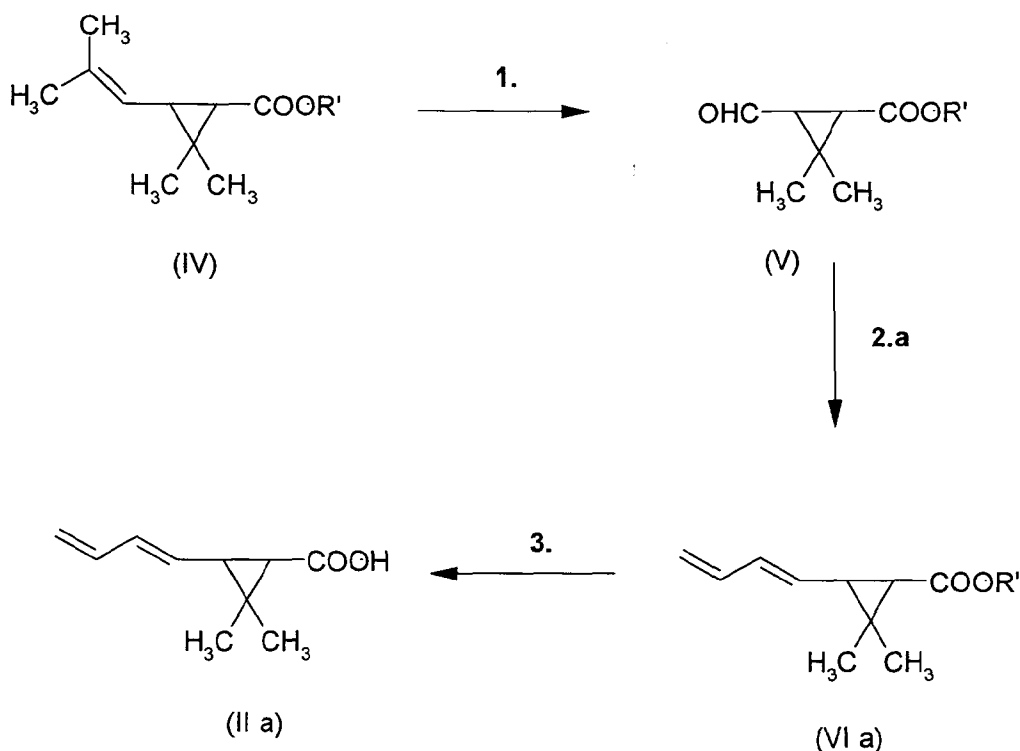


(III)

A esterificação ocorre após a ativação do grupo COOH do composto (II). Métodos de ativação são conhecidos na literatura química, tais como conversão de carboxil a haleto de acila; este último é facilmente obtido, por exemplo, por reação do composto (II) com um cloreto de acila tal como cloreto de tosila, na presença de uma amina adequada tal como N-metilimidazol, em acetonitrila como solvente. O carboxil ativado, na presença de catálise alcalina, reage com alto rendimento com o álcool (III) para prover o composto (I) desejado.

Os compostos precursores de fórmula (III) são disponíveis comercialmente ou podem ser produzidos por métodos descritos na literatura.

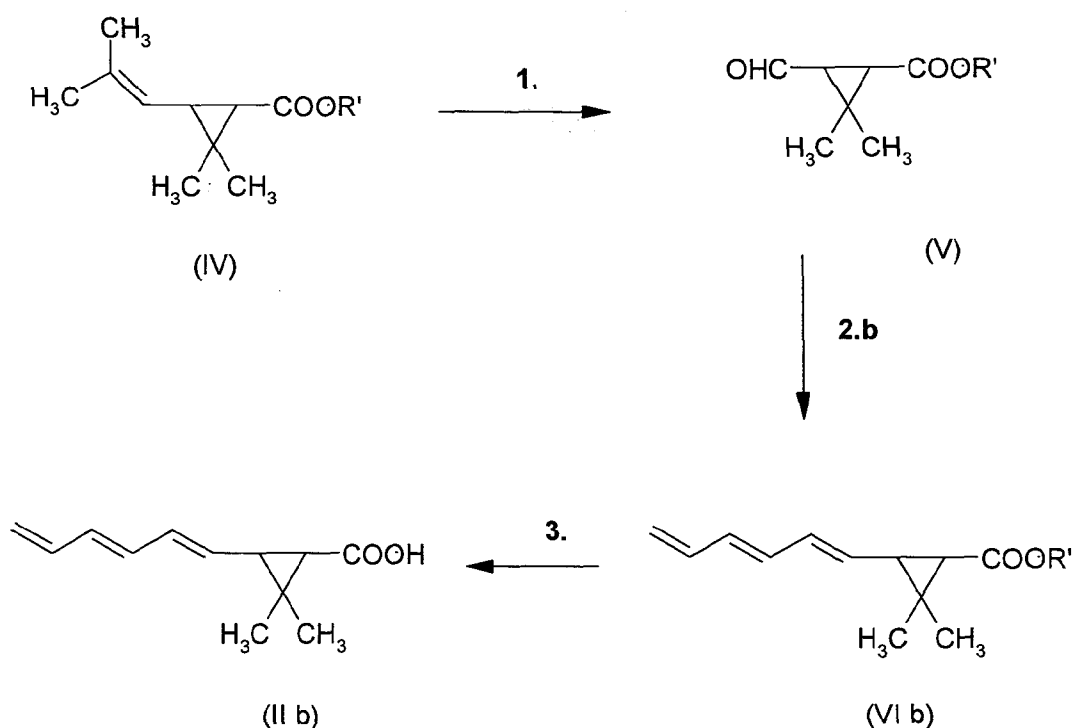
O composto precursor de fórmula (IIa), (isto é, os de fórmula (II) com $n=1$) são obteníveis com base no seguinte esquema reacional, onde R' é um alquil C_1-C_3 , preferivelmente etil.



A etapa 1 é uma reação de ozonólise, realizável sob condições conhecidas na literatura química (P.J. Dijkstra et al. *JOC* 1987,52,2433-2442). A etapa 2.a é uma reação de Wittig, conduzida com um haleto de aliltrifenilfosfônio sob condições conhecidas do especialista na técnica (cf. *J.Chem.Soc. (C)*, 1970, p. 1076; Vedejs E. *JOC* 1984, 49, 210-212). A reação pode ser também realizada com fosfonato de dietil alil (Wang J. et al. em *Synthesis* 2002,99-103) (reação de Horner Emmons).

A etapa 3 é uma hidrólise com catálise alcalina conduzida sob condições padrão.

Os compostos de fórmula (IIb) (isto é, aqueles de fórmula (II) na qual $n=2$) são obteníveis com base no seguinte esquema reacional, onde R' é um alquil C1-C3, preferivelmente etil.

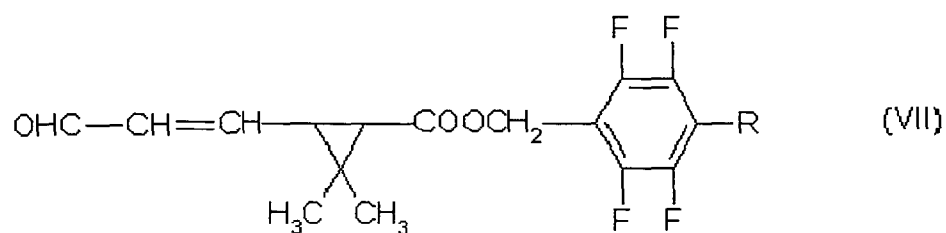


Este esquema difere do precedente no fato de no ponto 2.b duas reações adicionais serem realizadas: a primeira com um haleto de formilmetiltrifenilfosfônio (esta reação tipicamente ocorre em um solvente aromático tal como benzeno, na presença de trietilamina, à temperatura ambiente); o produto obtido é então reagido com um haleto de aliltrifenilfosfônio, sob as condições dadas anteriormente para este reagente.

Os compostos precursores de fórmula (IV) (ésteres de ácido crisantêmico) são disponíveis comercialmente ou podem ser produzidos por métodos descritos da literatura tal como reportado, por exemplo, por Wakasugi et al. em *Adv.Synth.Catal.* 2003, 345, 1209-1214.

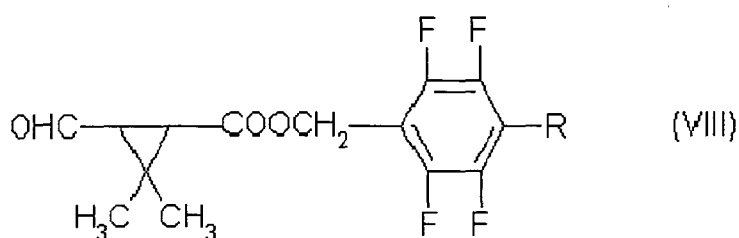
Uma rota de síntese particularmente efetiva para a obtenção de compostos de fórmula (I) em que $n=2$, com alta pureza e alto rendimento, compreende a formação de um éster aldeído de fórmula (VII) em que R tem os mesmos

significados definidos na fórmula (I).



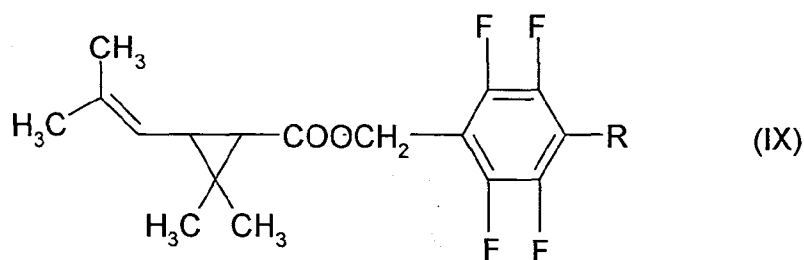
5 Pela conversão do grupo -CHO do composto (VII) em um grupo alil, os compostos desejados de fórmula (I), com $n=2$, são obtidos. A conversão em um grupo alil é obtida tratando-se o composto (VII) com um haleto de aliltrifenilfosfônio, sob as condições mencionadas acima
10 para este reagente.

Os intermediários de fórmula (VII) são novos, e como tal constituem um aspecto adicional da invenção. Podem ser sintetizados pelo tratamento de um composto de fórmula (VIII) com um haleto de formilmetiltrifenilfosfônio, onde R
15 apresenta os significados previamente definidos.



A reação do composto (VIII) com o haleto de
20 formilmetiltrifenilfosfônio ocorre sob as condições mencionadas acima para este reagente.

The composto (VIII) pode em si ser obtido por ozonólise a partir do éster de ácido crisantêmico correspondente apresentando a fórmula (IX).



O composto (IX) é facilmente obtido por esterificação do ácido crisantêmico com o álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico adequado (Wakasugi et al. em Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 1209-1214).

Os compostos de fórmula (I) da invenção são quirais, contendo centros de assimetria, e são opticamente ativos: podem estar presentes em oito formas estereoisoméricas para $n=1$ e em dezesseis formas estereoisoméricas para $n=2$ caracterizadas por diferentes isomerias geométricas e óticas, e em suas respectivas misturas. A presente invenção desta forma se estende aos isômeros óticos e geométricos apresentando a fórmula (I), a às misturas destas em qualquer proporção.

Os isômeros óticos e geométricos mencionados acima são obtidos pela aplicação do processo mencionado acima a derivados de fórmula (IV), (V), (VI a/b), (II a/b) apresentando uma configuração ótica e geométrica específica; a dita configuração é reproduzida no composto (I) final. Especificamente, de maneira a se obter o estereoisômero 1R,3R do composto (I), são utilizados os estereoisômeros 1R,3R correspondentes dos intermediários (IV), (V), (VI a/b), (II a/b). De maneira a se obter o estereoisômero 1S,3S do composto (I), são usados os estereoisômeros 1S,3S correspondentes dos intermediários

(IV), (V), (VI a/b), (II a/b).

Trabalhando-se com as misturas enantioméricas (racêmicas ou enantiomericamente enriquecidas) dos intermediários precursores mencionados acima, os compostos
5 de fórmula (I) são obtidos nas correspondentes misturas.

Similarmente, os compostos de fórmula (I) com configuração diastereoisomérica (Z) ou (E) são obtidos a partir dos intermediários (VI) e (II) apresentando a mesma configuração, os quais são por si obteníveis a partir do
10 aldeído de fórmula (V) em uma configuração adequada pela reação de Horner Emmons com fosfonato de dietilalila.

As misturas diastereoisoméricas E/Z dos compostos de fórmula (I) são obtidas a partir das misturas diastereoisoméricas correspondentes dos intermediários
15 precursores mencionados acima.

Um aspecto adicional do presente pedido é uma composição inseticida compreendendo um ou mais compostos de fórmula (I) tal como previamente definidos. Opcionalmente, de maneira a complementar e/ou aumentar o espectro de ação,
20 as ditas composições podem conter, em adição aos compostos de fórmula (I), outros compostos inseticidas escolhidos entre aqueles comumente disponíveis e mais indicados para o tratamento escolhido. Compostos sinergistas, isto é, não por si inseticidas, mas que contribuem para aumentar a
25 atividade dos compostos de fórmula (I), podem ser incluídos nas composições; compostos sinergistas tais como, por exemplo, butóxido de piperonil e éter 1-(3,4-dimetoxifenil)etil 2-butin-1-il, conhecido como Verbutin, são bem conhecidos no campo dos inseticidas.

30 A composição inseticida pode ser produzida na forma

sólida (por exemplo, pós, grânulos) ou na forma líquida (soluções suspensões, emulsões, micro-emulsões) utilizando-se técnicas conhecidas. A formulação pode ser também encapsulada para se obter uma liberação modulada no tempo.

- 5 Nas presentes composições inseticidas, o composto de fórmula (I) está contido em uma percentagem peso/peso compreendida entre 0,001% e 95%, preferivelmente entre 0,001% e 50%, e mais preferivelmente entre 0,001% e 5%. Se dois ou mais compostos de fórmula (I) são utilizados, as
- 10 percentagens em peso devem se referir à soma total dos compostos de fórmula (I) presentes na composição. Em adição aos princípios ativos mencionados acima, podem estar presentes adjuvantes escolhidos entre aqueles comumente utilizados em composições inseticidas. Estes incluem
- 15 emulsificantes, estabilizantes de UV, antioxidantes e outros aditivos que não são específicos para a atividade inseticida, mas úteis para a aplicação específica. Exemplos de emulsificantes são dodecilbenzenosulfonato, lignosulfonatos, fosfolipídeos, polietilenoglicóis.
- 20 Exemplos de estabilizantes de UV são 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxi-benzofenona, sebacato de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Um exemplo de um antioxidante é o 2,6-di-tert-butil-1-hidroxi-tolueno.

- Um aspecto adicional do presente pedido é um processo
- 25 para a preparação das composições inseticidas mencionadas acima que compreende a mistura de um ou mais dos compostos de fórmula (I) tal como previamente definidos com um ou mais excipientes úteis para as formulações inseticidas, e opcionalmente outros princípios ativos com atividade
- 30 inseticida, e compostos sinergistas.

A invenção inclui também um método para a eliminação de insetos, caracterizado por colocar em contato um substrato contendo os ditos insetos com um ou mais dos compostos de fórmula (I) mencionados acima formulados
 5 adequadamente; o substrato pode ser um ambiente fechado (casa, escolha, escritório e outros edifícios públicos, etc) ou um ambiente aberto (jardins, parques, superfícies de uso em agricultura, etc); o substrato pode ser um artigo, por exemplo, tecidos, colchões, tapetes contendo os
 10 insetos a serem eliminados; o substrato pode ser o ar presente em um dos ditos ambientes ou uma das superfícies que compreendem os ditos ambientes; o substrato pode ser também a superfície de um animal contaminado pelos insetos; neste último caso os compostos de fórmula (I) podem ser
 15 aplicados diretamente no animal após formulação adequada com excipientes adequados para uso veterinário. O composto de fórmula (I) é liberado nos tempos e em quantidades determinadas com base no volume do ambiente a ser tratado, e do grau de infestação. Os compostos de fórmula (I)
 20 apresentam baixa toxidez ao homem e animais e podem ser utilizados com uma ampla margem de segurança.

Os seguintes exemplos não limitantes servem para ilustrar a invenção.

**EXEMPLO 1: 2,3,5,6-tetrafluorbenzil-(1RS,3RS)-3-
 25 ((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato**

a. Síntese de ácido (1RS,3RS)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico

Ácido (1RS,3RS)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-
 30 dimetilciclopropano-1-carboxílico é preparado a partir do

(1RS,3RS)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de etila correspondente, obtido por ozonólise de éster etílico de ácido crisantêmico racêmico 80:20 trans/cis; o produto da ozonólise é então submetido à
5 reação de Wittig com brometo de alil trifenilfosfônio como descrito em *J. Chem. Soc. (C)*, 1076, (1970), seguida da hidrólise alcalina do éster, após purificação em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente. O ácido resultante, obtido pela acidificação
10 do sal correspondente, é utilizado na forma bruta na reação subsequente.

b. Síntese de (1RS,3RS)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzila

15 3,4 ml (43 mmol) de N-metilimidazol, CH₃CN (43 ml) e finalmente 2,38 g (14,3 mmol) de ácido (1RS,3RS)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico são introduzidos em um frasco sob atmosfera de nitrogênio. A mistura é resfriada para 0°C e é adicionada uma solução de
20 3,26 g (17,2 mmol) de cloreto de tosilato dissolvido em 19 ml de CH₃CN. Ao final da adição, a mistura é deixada à temperatura ambiente por 45 minutos, então é resfriada para 0°C e são adicionados 2,6 ml (14,3 mmol) de álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico dissolvido em 16 ml de CH₃CN. A
25 mistura é agitada à temperatura ambiente por 4 horas, diluída com H₂O e transferida para um funil de separação. A mistura reacional é extraída 3 vezes com éter etílico e as fases orgânicas são lavadas com água e com uma solução saturada de NaCl. A fase em éter é separada, secada sobre
30 Na₂SO₄ e filtrada. Após a evaporação a 21 mbar/30°C, o

produto reacional bruto é tomado em éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) e purificado em uma coluna cromatográfica de sílica gel utilizando-se o mesmo eluente. Pela evaporação do solvente, são obtidos 4,61 g de um
 5 produto oleoso com pureza igual a 97,0%.

IR (CDCl_3 , cm^{-1}) 3200, 3086, 2925, 1725, 1178.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,13-7,04 (m, 1 H, CHAr), 6,75-6,65 (m, 1 H, $\text{CH}=(Z)$), 6,33-6,08 (m, 4 vinil CH (E)+(Z)), 5,45-5,39 (m, 1 H, vinil CH (Z)), 5,26-5,10+4,99-4,97 (m, 8 H, 2
 10 vinil- CH_2 + 2 CH_2O (E)+(Z)), 2,36-2,32 (m, 1H, CH-ciclopropano (Z)), 2,10-2,07. (m, 1H, CH-ciclopropano (E)), 1,58 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz, CH-ciclopropano (Z)), 1,54 (d, 1H, $J=5,2$ Hz, CH-ciclopropano (E)), 1,28 (s, 3 H, Me, (Z)), 1,26 (s, 3 H, Me, (E)), 1,1 (s, 6 H, 2Me, (Z)+(E)).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 171,16, 171,07, 147,12-146,84 (m, C-F aromático), 146,56-146,37 (m, C-F aromático), 144,65-144,37 (m, C-F aromático), 144,07-143,84 (m, C-F aromático), 136,44, 133,15, 132,23, 131,77, 130,95, 128,32, 118,16, 115,75, 115,37 (t, $J=18\text{Hz}$, C aromático), 106,61 (t, $J=22\text{Hz}$,
 20 CH aromático), 53,59, 36,62, 35,04, 34,03, 32,43, 29,81, 29,68, 22,0, 21,91, 20,26, 20,23.

EXEMPLO 2: 2,3,5,6-tetrafluorbenzil-(1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato

a. Síntese de ácido (1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico
 25

Ácido (1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico é preparado a partir do (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de etila correspondente, obtido por ozonólise do éster etílico
 30 do ácido crisantêmico (1R,3R) por reação com fosfonato de

dietilalil de acordo com o seguinte esquema reacional:

São dissolvidos 5,02 ml (28,8 mmol) de fosfonato de dietilalil em 43 ml de tetrahidrofurano anidro em um frasco sob atmosfera de nitrogênio. A mistura é resfriada para
 5 -78°C e são adicionados lentamente 18 ml de uma solução de butil-lítio 1,6 M em n-hexano. A mistura é deixada sob agitação a -78°C por 1 hora, então são adicionados 30 ml de hexametilfosfotriamida seguidos de 3,5 g (20,6 mmol) de (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-
 10 carboxilato de etila. A mistura é agitada por 12 horas à temperatura ambiente, então são adicionados 45 ml de uma solução saturada de cloreto de amônio. A extração é então realizada três vezes com 50 ml de éter etílico. Após segaiolam sobre sulfato de sódio anidro, a solução é
 15 evaporada sob vácuo (21 mbar/30°C) e o produto bruto purificado em coluna de sílica gel, com éter de petróleo/éter etílico 95/5 (v/v) como eluente, para se obter um produto oleoso com uma proporção E/Z de 97/3.

**b. Síntese de (1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-
 20 benzila**

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte b., 2,38 g (14,3 mmol) de ácido (1R,3R)-3-((E)-buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico são adicionados com
 25 3,4 ml (43 mmol) de N-metil imidazol dissolvido em 43 ml de CH₃CN, e reagido com 3,26 g (17,2 mmol) de cloreto de toсила dissolvido em 19 ml de CH₃CN então com 2,6 ml (14,3 mmol) de álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico dissolvido em 16 ml de CH₃CN. Após purificação em coluna de sílica gel
 30 com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente,

foram obtidos 4,58 g de um produto oleoso com uma proporção E/Z de 97/3 e uma pureza igual a 96,1%.

IR (CDCl_3 , cm^{-1}) 3201, 3085, 2930, 1725, 1176.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,15-7,07 (m, 1 H, CHAr), 6,37-6,18 (m, 2H, 2CH=), 5,38-5,45 (m, 1 H, vinyl CH), 5,28-5,20 (m, 2H, CH_2O), 5,18 (dd, $J_1=2\text{Hz}$, $J_2=12\text{Hz}$, $\text{CH}_2=$), 4,98 (dd, $J_1=2\text{Hz}$, $J_2=12\text{Hz}$, $\text{CH}_2=$), 2,16-2,07 (m, 1H, CH-ciclopropano), 1,58 (d, 1H, $J=7,5\text{ Hz}$, CH-ciclopropano), 1,36 (s, 3 H, Me), 1,18 (s, 3H, Me).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 171,05, 147,11-146,36 (m, 2 $\text{C}-\text{F}$ aromático), 144,6-143,88 (m, 2 C-F aromático), 136,44, 136,43, 133,15, 130,93, 115,72, 115,68 (t, $J=18\text{Hz}$, C aromático), 106,59 (t, $J=22\text{Hz}$, CH aromático), 53,55, 36,61, 34,02, 29,79, 21,89, 20,21.

EXEMPLO 3: (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzila

a. Síntese de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte a., ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico é preparado a partir do correspondente (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de etila, obtido por ozonólise do éster metílico do ácido crisantêmico (1R,3R); o produto da ozonólise é então submetido a uma reação de Wittig com brometo de alil trifenilfosfônio como descrito em *J. Chem. Soc. (C)*, 1076, (1970), seguida de hidrólise alcalina do éster, após purificação em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente. O ácido

resultante, obtido por acidificação do sal correspondente, é utilizado na forma bruta para a reação subsequente.

**b. Síntese de (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-
5 benzila**

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte b., são adicionados 2,38 g (14,3 mmol) de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico com 3,4 ml (43 mmol) de N-metil imidazol
10 dissolvido em 43 ml de CH₃CN, e reagido com 3,26 g (17,2 mmol) de cloreto de tosilato dissolvido em 19 ml de CH₃CN, então com 2,6 ml (14,3 mmol) de álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico dissolvido em 16 ml de CH₃CN. Após purificação em coluna de sílica gel com éter de
15 petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente, são obtidos 4,64 g de um produto oleoso com uma pureza igual a 94%.

IR (CDCl₃, cm⁻¹) 3200, 3086, 2925, 1725, 1178.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,13-7,04 (m, 1 H, CHAr), 6,80-6,65 (m, 1 H, CH=(Z)), 6,33-6,08 (m, 4 vinil CH (E)+(Z)), 5,45-
20 5,39 (m, 1 H, vinil CH (Z)), 5,26-5,10+4,99-4,97 (m, 8 H, 2 vinil-CH₂ + 2CH₂O (E)+(Z)), 2,36-2,32 (m, 1H, CH-ciclopropano (Z)), 2,10-2,07. (m, 1H, CH-ciclopropano (E)), 1,58 (d, 1H, J = 7,5 Hz, CH-ciclopropano (Z)), 1,54 (d, 1H, J=5,2 Hz, CH-ciclopropano (E)), 1,28 (s, 3 H, Me, (Z)),
25 1,26 (s, 3 H, Me, (E)), 1,1 (s, 6 H, 2Me, (Z)+(E)).

¹³C NMR (CDCl₃) δ 171,16, 171,07, 147,12-146,84 (m, C-F aromático), 146,56-146,37 (m, C-F aromático), 144,65-144,37 (m, C-F aromático), 144,07-143,84 (m, C-F aromático), 136,44, 133,15, 132,23, 131,77, 130,95, 128,32, 118,16,
30 115,75, 115,37 (t, J=18Hz, C aromático), 106,61 (t, J=22Hz,

CH aromático), 53,59, 36,62, 35,04, 34,03, 32,43, 29,81, 29,68, 22,0, 21,91, 20,26, 20,23.

EXEMPLO 4: (1R,3R)-3-(Hexa-1,3(E)-5(E/Z)-trienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzila

O composto é preparado a partir de (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico, obtido por ozonólise do éster de ácido crisantêmico correspondente. Então 30,4 g (100 mmol) do aldeído são reagidos sob atmosfera de nitrogênio com 40,9 g (120 mmol) de cloreto de formilmetiltrifenil fosfônio em 500 ml de benzeno na presença de 15,15 g (150 mmol) de trietilamina à temperatura ambiente por 28 horas. O (1R,3R)-3-(3(E)-oxopropenil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato do álcool 2,3,5,6-tetrafluorbenzílico bruto assim obtido, é purificado após evaporação do solvente a 25°C/21 mbar em coluna de cromatografia de sílica gel com éter de petróleo/acetato de etila 2/1 (v/v) como eluente, para se obter 26,7 g do produto.

¹H NMR (CDCl₃) δ 9,40 (d, 1 H, J=8 Hz, CHO), 7,11-7,03 (m, 1 H, CHAr), 6,49-6,42 (m, 1 H, vinil-CH), 6,24-6,17 (m, 1H, vinil CH), 5,24-5,16 (m, 2H, CH₂O), 2,25 (q, 1H, J=4,8Hz, CH), 1,86 (d, 1H, J = 5,6 Hz, CH), 1,27 (s, 3 H, Me), 1,22 (s, 3 H, Me).

¹³C NMR (CDCl₃) δ 192,5, 169,8, 154,9, 147,1-146,3 (m, C-F aromático), 144,6-143,8 (m, C-F aromático), 134,0, 114,9 (t, J=16,6 Hz, C aromático), 106,8 (t, J=22Hz, CH aromático), 60,2, 53,9, 36,0, 35,8, 31,5, 21,9, 20,2, 14,1.

O produto obtido é adicionado lentamente a 0°C a uma

solução em éter (éter etílico) de 45,7 g (118 mmol) de brometo de aliltrifenilfosfônio em 300 ml de éter etílico anidro, pré-resfriada para 0°C, à qual são adicionados 11,1 ml de uma solução de butil-lítio solution em n-hexano. Ao
 5 final da adição a mistura é deixada por 1 hora a 0°C então por 3 horas à temperatura ambiente. A solução é então filtrada e concentrada a 20°C/21 mbar, para se obter um óleo que é purificado em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 como eluente. São obtidos 27,2
 10 g de um produto oleoso com 96% de pureza.

IR (CDCl₃, cm⁻¹) 3203, 3083, 2919, 2530, 1721, 1172.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,11-7,07 (m, 1 H, CHAr), 6,34-6,16 (m, 4 H, vinil CH), 5,49-5,41 (m, 1 H, vinil CH), 5,23-5,05 (m, 4 H, 2 vinil-CH + 2CH₂O), 2,13-2,01 (m, 1H, CH-ciclopropano), 1,63-1,56 (m, 1H, CH-ciclopropano), 1,27 (s,
 15 3 H, Me), 1,12 (s, 3 H, Me).

¹³C NMR (CDCl₃) δ 171,88, 171,08, 137,0, 136,93, 132,8, 132,6, 132,4, 131,9, 131,7, 131,3, 129,6, 129,2, 117,0, 116,8, 106,6 (t, J=22Hz, CH aromático), 64,3, 38,3, 38,1,
 20 34,8, 33,5, 29,7, 28,8, 21,9, 21,4.

EXEMPLO 5: Efetividade do inseticida em fase vapor contra mosquitos das espécies *Aedes aegypti* e *Culex quinquefasciatus*.

Unidades de teste consistindo em um suporte de papel
 25 de 20 cm x 10 cm de tamanho foram impregnadas com o composto do exemplo 3 e, para comparação, com os compostos de referência transflutrin e metoflutrin, em uma quantidade de 5,00 mg/unidade para cada composto (puro).

Utilizando-se uma estante de laboratório comum, a
 30 unidade de teste foi colocada a uma altura de cerca de 30

cm do chão ao longo de uma lateral de uma sala de 20 m³ (C 3,00 m x L 2,49 m x A 2,69 m). De maneira a homogeneizar o inseticida no ar dentro da sala, um pequeno ventilador elétrico foi colocado no chão diagonal à superfície da unidade, no canto mais próximo a uma distância de cerca de 50 cm da unidade. Três gaiolas de metal (C 8,4 cm x Ø 8,0 cm x malha 1,0 mm) para cada espécie de mosquito, cada uma contendo 20 indivíduos de 3-4 dias de idade de sexo misto, foram colocadas ao longo dos outros três lados da sala, a uma altura de 1,80 m do chão e a uma distância de 0,45 m das respectivas paredes. Durante o teste a sala foi mantida fechada e a temperatura e umidade foram controladas (T 23-26°C, UR 49-61%).

O ventilador foi ligado e mantido ligado por 8 horas contínuas. Os tempos necessários para se obter 10%, 50% e 90% de insetos caídos (KT10, KT50 e KT90, respectivamente) foram registrados.

A cada 2 horas e até a 6ª hora após o ventilador ter sido ligado, novas gaiolas foram introduzidas contendo insetos (conjunto de 3 gaiolas para cada espécie).

Ao final da 8ª hora, a percentagem de insetos caídos em todas as gaiolas foi determinada, então os insetos foram removidos da sala e transferidos para uma atmosfera não contaminada dentro de recipientes contendo uma solução açucarada. A percentagem de mortalidade foi registrada na 24ª hora a partir do início do teste.

Os resultados obtidos estão resumidos nas tabelas 1 e 2 e os dados são as médias para 3 gaiolas.

Tabela 1

Espécie testada: <i>Aedes aegypti</i>						
Composto	Exposição do inseto após as seguintes horas	Tempo para queda (minutos)			% queda 8 h	% mortalidade 24 h
		KT10	KT50	KT90		
Exemplo 3 5 mg/unidade	0	16	19	25	100	100
	2	4	6	9	100	100
	4	4	6	11	100	100
Transflutrin 5 mg/unidade	0	21	26	36	100	100
	2	5	9	12	100	100
	4	4	7	10	100	100
Metoflutrin 5 mg/unidade	0	23	30	39	100	100
	2	7	9	15	100	100
	4	6	8	14	100	100

Tabela 2

Espécie testada: <i>Culex quinquefasciatus</i>						
Composto	Exposição do inseto após as seguintes horas	Tempo para queda (minutos)			% queda 8h	% mortalidade 24h
		KT10	KT50	KT90		
Exemplo 3 5 mg/unidade	0	20	23	31	100	100
	2	6	8	12	100	100
	4	6	10	18	100	100
Transflutrin 5 mg/unidade	0	27	37	44	100	100
	2	7	14	20	100	100
	4	9	17	22	100	100
Metoflutrin 5 mg/unit	0	26	30	35	100	100
	2	11	16	24	100	100
	4	11	16	20	100	100

Soluções do composto do exemplo 3 em acetona e, para comparação, dos compostos de referência Transflutrin e Metoflutrín foram aplicadas a uma distância de 12 cm sobre azulejos esmaltados (modelo Ostara, 15 x 15 cm = 225 cm²) por meio de um aspersor de vidro adequado, de maneira a se obter uma quantidade aplicada do composto puro igual a 50 mg/m². Após o tratamento os azulejos foram transferidos e mantidos em uma sala de teste fechada com temperatura e umidade controladas (24-25°C, UR 50-60%). Anéis de vidro (A 5,5 cm x Ø 9,5 cm), com suas superfícies internas tratadas com talco, e cada um contendo 5 baratas, foram posicionados no centro dos azulejos para cada um dos tempos de medição de 24 horas, 3, 7, 10 e 14 dias após o tratamento.

Para cada dia de medição, os insetos foram mantidos na superfície por 24 horas e o tempo (horas, minutos) necessário para atingir 100% de queda seguida de morte, ou a percentagem de quedas ao final de 24 horas, foram registrados. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3:

Tabela 3

Espécie testada: <i>Blattella germanica</i>						
Composto	Quantidade aplicada (mg/m ²)	Tempo (horas, minutos) para obter 100% de queda seguida de morte, ou percentagem de queda após 24 horas				
		1 dia	3 dias	7 dias	10 dias	14 dias
EXEMPLO 3	50	15'	15'	15'	15'	15'
TRANSFLUTRIN	50	24 h 60%	24 h 0%	24 h 0%	---	---
METOFLUTRIN	50	2 h (24 h 80% *)	24 h 40%	24 h 0%	24 h 0%	---
CONTROLE NÃO TRATADO	---	24 h 0%	24 h 0%	24 h 0%	24 h 0%	24 h 0%

(*) um dos 5 indivíduos recuperados dentro de 24 horas a partir da exposição inicial.

5 Os dados de atividade apresentados nas tabelas 1-3 mostram, para o composto do exemplo 3 de acordo com a fórmula (I) da invenção, uma redução considerável no tempo de queda para a espécie diferente testada. Em particular, é observado um aumento muito óbvio na atividade em

10 comparação com os inseticidas de referência com *Blattella germanica* (artrópode). A este respeito, a tabela 3 mostra uma queda total (100%) em 15 minutos de exposição para o composto da invenção; vice-versa, os inseticidas de referência, transflutrin e metoflutrin, obtiveram apenas

15 uma queda parcial, isto é, entre 60 e 80%, em 24 horas após a exposição. Os compostos da invenção desta forma demonstram uma potência deciddidamente superior; a diversidade das espécies sobre as quais é observada atividade também confirma o amplo espectro de ação.

20 **EXEMPLO 7:** (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-

dimetilciclopropano-1-carboxilato de (2-benzil-4-hidroxi-metilfuril) (comparativo)

a. Síntese de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico

5 De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte a., ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico é preparado a partir do (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de etila correspondente, obtido por ozonólise de éster
10 metílico de ácido crisantêmico (1R,3R); o produto da ozonólise é então submetido a uma reação de Wittig com brometo de alil trifenilfosfônio como descrito em *J. Chem. Soc. (C)*, 1076, (1970), seguida de hidrólise alcalina do éster, após purificação em coluna de sílica gel com éter de
15 petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente. O ácido resultante, obtido por acidificação do sal correspondente, é utilizado na forma bruta para a reação subsequente.

b. Síntese de (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de (2-benzil-4-hidroxi-metilfuril)
20

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte b., 4,76 g (28,6 mmol) de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico são adicionados com 6,8 ml (86 mmol) de N-metilimidazol dissolvido em 86
25 ml de CH₃CN, e reagido com 6,52 g (34,4 mmol) de cloreto de toсила dissolvido em 38 ml de CH₃CN, então com 5,38 g (28,6 mmol) de 2-benzil-4-hidroximetil-furano dissolvido em 32 ml de CH₃CN. Após purificação em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente,
30 foram obtidos 9,1 g de um produto oleoso com uma pureza

igual a 96%.

IR (CDCl_3 , cm^{-1}) 3200, 3086, 2925, 1725, 1178.

^1H NMR (CDCl_3 400 MHz) δ 7,39-7,20 (m, 12 H, (E+Z), Arom-CH+CH= (furano)) 6,80-6,68 (m, 1H, CH=; Z), 6,39-6,05 (m, 4H (E+Z), 4CH=), 6,02 (s, 1 H, CH= (furano); E), 5,50-5,40 (m, 1H, CH=; E), 5,30-5,05 (m, 4H(E+Z), CH=), 5,02-4,81 (m, 5H, (E+Z), $2\text{CH}_2+\text{CH}=\text{}$), 3,95 (s, 2H, CH_2 (E)); 2,38-2,32 (m, 1H(Z), CH ciclopropano); 2,11-2,03 (m, 1H(E), CH ciclopropano); 1,60 (d, 1H(E), $J=7,1$ Hz, CH), 1,58 (d, 1H(Z), $J=7,2$ Hz, CH), 1,31 (s, 3H (Z), CH_3) 1,29 (s, 3H (E), CH_3), 1,19 (s, 6 H(E+Z) CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (E+Z) 171,74, 171,67, 155,58, 140,35, 137,70, 136,52, 132,35, 131,52, 131,34, 128,72, 128,51, 126,57, 121,21, 117,00, 115,57, 107,27, 77,21, 65,83, 57,97, 57,94, 36,28, 35,43, 34,53, 34,42, 34,10, 32,09, 29,45, 29,33, 22,60, 22,32, 22,10, 22,01, 20,32, 20,28, 15,26, 14,04.

EXEMPLO 8: (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoximetil benzil

a. Síntese de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte a., ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico é preparado a partir do (1R,3R)-3-carboxialdeído-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de etila correspondente, obtido por ozonólise de éster metílico de ácido crisantêmico (1R,3R); o produto da ozonólise é então submetido a uma reação de Wittig com brometo de alil trifenilfosfônio como descrito em *J. Chem.*

Soc. (C), 1076, (1970), seguida de hidrólise alcalina do éster, após purificação em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente. O ácido resultante, obtido pela acidificação do sal correspondente,
 5 é utilizado na forma bruta para a reação subsequente.

b. Síntese de (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoximetil benzil

De maneira similar à descrita no exemplo 1 parte b.,
 10 4,76 g (28,6 mmol) de ácido (1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxílico são adicionados com 6,8 ml (86 mmol) de N-metil imidazol dissolvido em 86 ml de CH₃CN, e reagido com 6,52 g (34,4 mmol) de cloreto de toсила dissolvido em 38 ml de CH₃CN, então com 6,41 g (28,6
 15 mmol) de álcool 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoximetil benzílico dissolvido em 32 ml de CH₃CN. Após purificação em coluna de sílica gel com éter de petróleo/éter etílico 100/1 (v/v) como eluente, foram obtidos 9,5 g de um produto oleoso com uma pureza igual a 96%.

20 **IR** (CDCl₃, cm⁻¹) 3200, 3095, 2932, 1732, 1178.

¹H NMR (CDCl₃ 400 MHz) δ 6,78-6,63 (m, 1H, CH=) 6,38-6,16 (m, 3H, CH=; Z+E), 5,38-5,46 (m, 1H CH=,E), 4,95-5,25 (m, 9H, 5CH= + 2CH=; E+Z), 4,58 (m, 4H, (E+Z), 2CH₂), 3,41 (s, 6H(E+Z), OCH₃), 2,38-2,31 (m, 1H (Z), CH ciclopropano),
 25 2,15-2,05 (m, 1H (E) CH ciclopropano); 1,58 (d, 1H(E), J=7,3 Hz, CH); 1,55 (d, 1H(Z), J=7,2 Hz, CH); 1,50 (s, 3H(Z), CH₃), 1,47 (s, 3H(Z), CH₃), 1,18 (s, 6 H, 2CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (E+Z) 171,10, 171,02, 146,45, 146,39, 146,31, 146,27, 146,23, 146,17, 143,99, 143,93,
 30 143,87, 143,79, 143,75, 143,69, 136,42, 133,14, 132,22,

131,74, 130,92, 128,30, 118,12, 117,01, 116,83, 116,66,
115,71, 114,99, 114,82, 114,65, 65,78, 61,35, 59,43, 53,48,
36,60, 35,02, 34,02, 32,40, 9,77, 29,65, 21,97, 21,88,
20,25, 20,22, 15,21.

5 **EXEMPLO 9: Efetividade do inseticida na fase vapor
contra mosquitos das espécies *Aedes aegypti* e *Culex
quinquefasciatus***

Unidades de teste consistindo em um suporte de papel
de 20 cm x 10 cm de tamanho são impregnadas com o composto
10 dos exemplos 3, 7 e 8 e, para comparação, com os compostos
de referência transflutrin e metoflutrin, em uma quantidade
de 5,00 mg/unidade para cada composto (puro). Utilizando-
se uma estante de laboratório comum, a unidade de teste foi
colocada a uma altura de cerca de 30 cm do chão ao longo de
15 um lado de uma sala de 20 m³ (C 3,00 m x L 2,49 m x A 2,69
m). De maneira a homogeneizar o inseticida no ar dentro da
sala, um pequeno ventilador elétrico foi colocado no chão
em diagonal à superfície da unidade, no canto mais próximo
a uma distância de cerca de 50 cm da unidade. Três gaiolas
20 de metal (C 8,4cm x Ø 8,0cm x malha 1,0 mm) para cada
espécie de mosquito, cada uma contendo 20 indivíduos de 3-4
dias de idade de sexo misto, foram colocadas ao longo dos
outros três lados da sala, a uma altura de 1,80 m do chão e
a uma distância de 0,45 m das respectivas paredes. Durante
25 o teste a sala foi mantida fechada e a temperatura e
umidade foram controladas (T 23-26°C, UR 49-61%). O
ventilador foi ligado e deixado ligado por 8 horas
contínuas. Os tempos necessários para se obter 10%, 50% e
90% insetos caídos (KT10, KT50 e KT90, respectivamente)
30 foram registrados.

A cada 2 horas e até a 6ª hora após o ventilador ter sido ligado, novas gaiolas foram introduzidas contendo insetos (conjunto de 3 gaiolas para cada espécie).

Ao final da 8ª hora, a percentagem de insetos caídos em todas as gaiolas foi determinada, então os insetos foram removidos da sala e transferidos para uma atmosfera não contaminada dentro de recipientes fechados contendo uma solução açucarada. A percentagem de mortalidade foi registrada na 24ª hora do início do teste.

Os resultados obtidos estão resumidos nas tabelas 1 e 2 e os dados são a média para 3 gaiolas.

Tabela 1

Espécie testada: <i>Aedes aegypti</i>						
Composto	Exposição do inseto após as seguintes horas	Tempo de queda (minutos)			% Queda 8h	% mortalidade 24h
		KT10	KT50	KT90		
Exemplo 3 5 mg/unidade	0	16	20	26	100	100
	2	5	8	11	100	100
	4	5	8	12	100	100
Exemplo 7 5 mg/unidade	0	n.a.	n.a.	n.a.	5	79
	2	n.a.	n.a.	n.a.	0	79
	4	n.a.	n.a.	n.a.	0	65
Exemplo 8 5 mg/unidade	0	22	31	40	100	100
	2	12	29	41	100	100
	4	18	32	50	100	100
Transflutrin	0	21	26	35	100	100

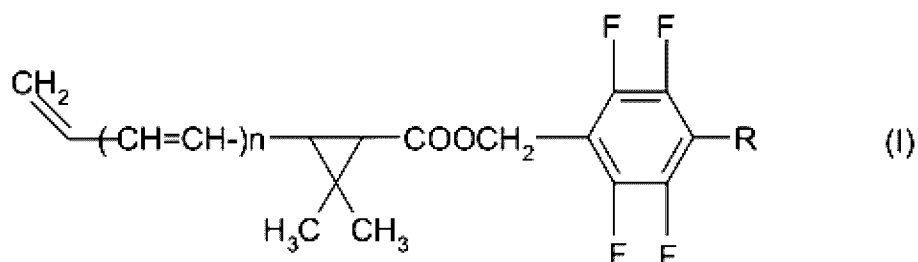
5 mg/unidade	2	7	9	12	100	100
	4	6	9	14	100	100
Metoflutrín 5 mg/unidade	0	16	25	34	100	100
	2	7	9	15	100	100
	4	6	8	14	100	100

Tabela 2

Espécie testada: <i>Culex quinquefasciatus</i>						
Composto	Exposição do inseto após as seguintes horas	Tempo de queda (minutos)			% Queda 8h	% mortalidade 24h
		KT10	KT50	KT90		
EXEMPLO 3 5 mg/unidade	0	23	28	35	100	100
	2	7	11	15	100	100
	4	8	10	14	100	100
Exemplo 7 5 mg/unidade	0	n.a.	n.a.	n.a.	8	70
	2	n.a.	n.a.	n.a.	2	35
	4	n.a.	n.a.	n.a.	0	23
Exemplo 8 5 mg/unidade	0	35	44	70	100	83
	2	39	50	68	100	70
	4	39	53	66	100	61
Transflutrín 5 mg/unidade	0	31	42	55	100	100
	2	16	25	34	100	100
	4	11	16	24	100	100
Metoflutrín 5 mg/unidade	0	22	32	36	100	100
	2	11	16	22	100	100
	4	10	14	20	100	100

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos **caracterizados** pelo fato de que apresentam a fórmula (I)



na qual n é escolhido entre 1 e 2 e R é escolhido a partir de $-H$, $-CH_3$, C_2H_5 , $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, e $-CH_2-OCH_3$, seus enantiômeros e diaestereoisômeros e misturas destes.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato de que são escolhidos a partir de:

(1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclo-propano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-((E)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-(Hexa-1,3(E)-5(E/Z)-1,3,5-trienil)-2,2-dimetil-ciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorbenzil;

(1R,3R)-3-((E/Z)-Buta-1,3-dienil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluor-4-metoximetil benzil.

3. Compostos de fórmula (I) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizados** pelo fato de que são para o uso como inseticidas.

4. Compostos de acordo com a reivindicação 3, **caracterizados** pelo fato de que são para o uso na eliminação de insetos de ambientes domésticos e suas superfícies, edifícios públicos e suas superfícies, parques, jardins, e para superfícies de uso em agricultura.

5. Método para a eliminação de insetos de um substrato contaminado com tais insetos, **caracterizado** pelo fato de que coloca em contato o referido substrato com uma quantidade efetiva de um ou mais compostos de fórmula (I) conforme qualquer uma das reivindicações 1 ou 2.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o referido substrato é um ambiente doméstico ou uma superfície deste, edifícios públicos ou uma superfície destes, um parque, um jardim, uma superfície de uso em agricultura.

7. Uso de um ou mais compostos de fórmula (I) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que é para a preparação de um produto veterinário com atividade inseticida.

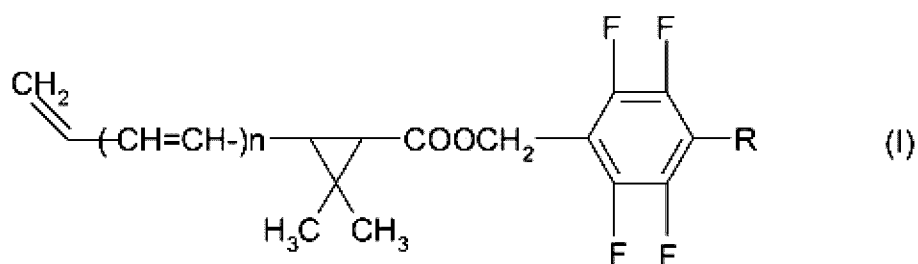
8. Composição inseticida **caracterizada** pelo fato de que compreende um ou mais compostos de fórmula (I) conforme qualquer umas das reivindicações 1 ou 2 em combinação com excipientes para composições inseticidas.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que contém uma percentagem em peso do composto (I), compreendida entre 0,001 e 95%.

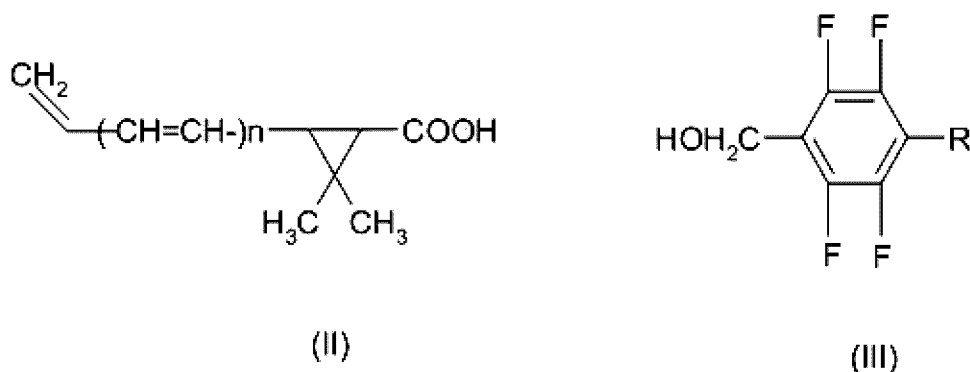
10. Composição de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que contém uma percentagem em peso do composto (I), compreendida entre 0,001 e 50%.

11. Composição de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que contém uma percentagem em peso do composto (I), compreendida entre 0,001 e 5%.

12. Processo para a síntese de compostos de fórmula (I)

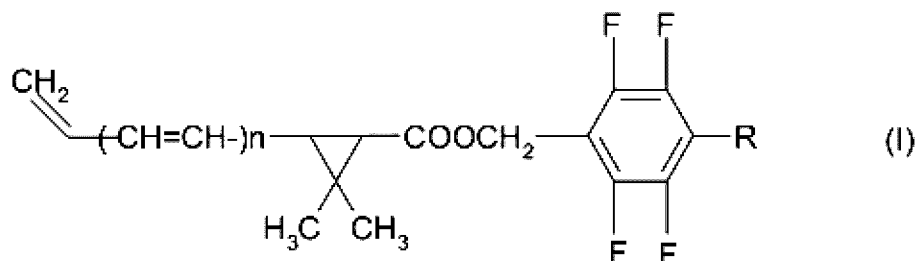


na qual n é escolhido entre 1 e 2 e R é escolhido a partir de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, C_2H_5 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, e $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, seus enantiômeros e diaestereoisômeros e misturas destes, **caracterizado** pelo fato de que compreende a reação de um composto de fórmula (II), opcionalmente ativado no grupo $-\text{COOH}$, com um álcool de fórmula (III), em que n e R apresentam os significados descritos para a fórmula (I)

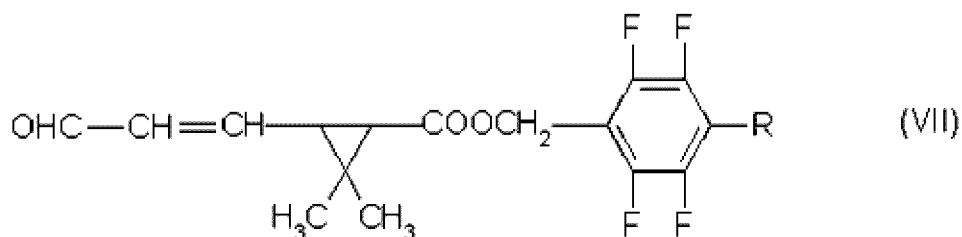


13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o grupo $-\text{COOH}$ é ativado pela formação do haleto de acila correspondente.

14. Processo para a síntese de compostos de fórmula (I)

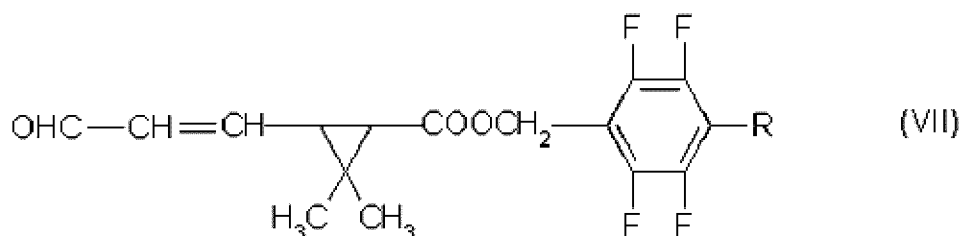


na qual n é 2 e R é escolhido a partir de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, C_2H_5 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, e $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, seus enantiômeros e diaestereoisômeros e misturas destes, caracterizado pelo fato de que compreende o tratamento de um composto de fórmula (VII):



com um haleto de aliltrifenilfosfônio.

15. Composto caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula (VII)

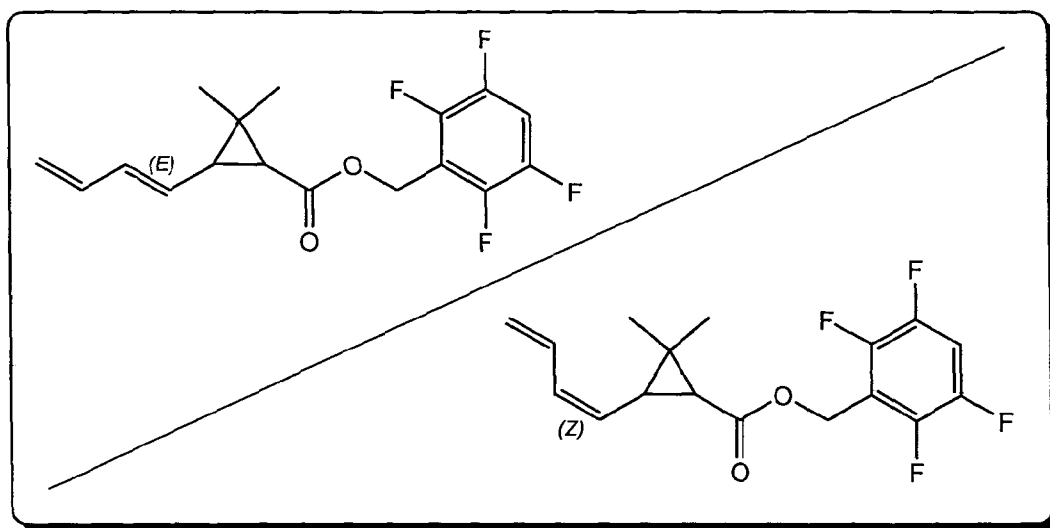


na qual R é escolhido a partir de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, C_2H_5 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, e $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, seus enantiômeros e diaestereoisômeros e misturas destes.

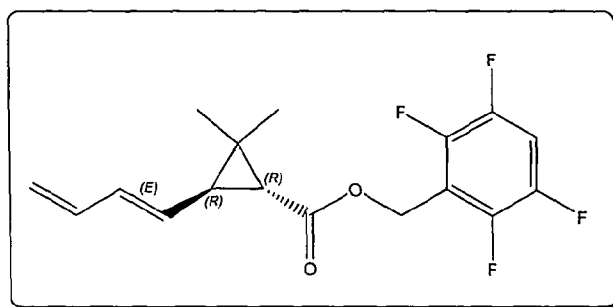
DESENHOS

FIGURA 1

Composto do Exemplo 1



Composto do Exemplo 2



Composto do Exemplo 3

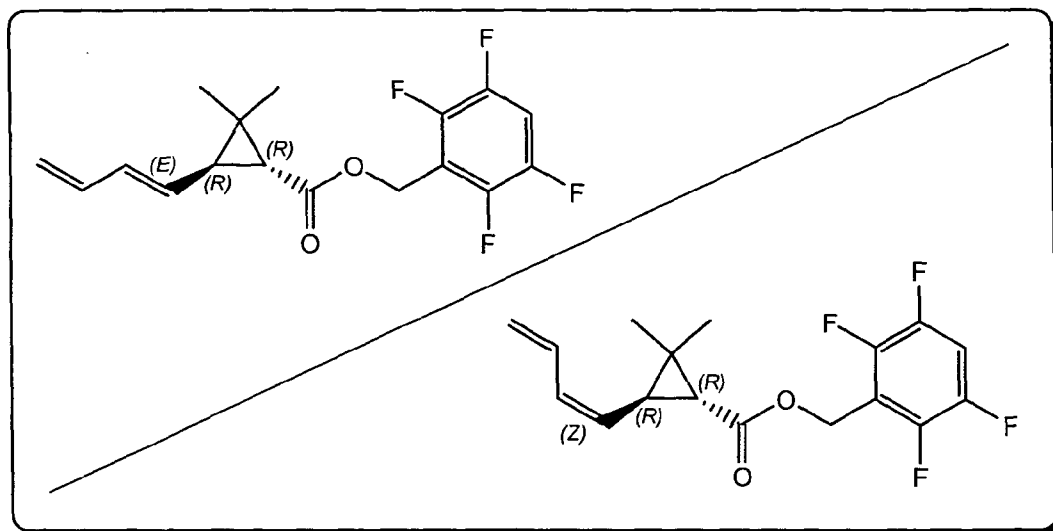
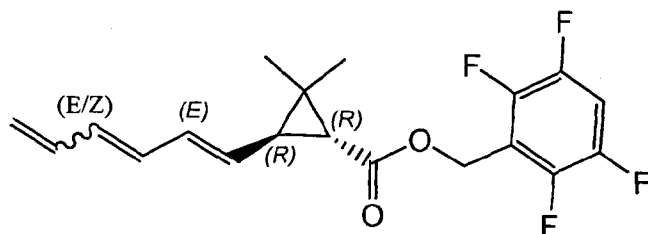
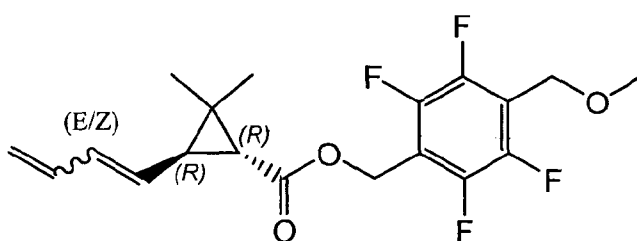
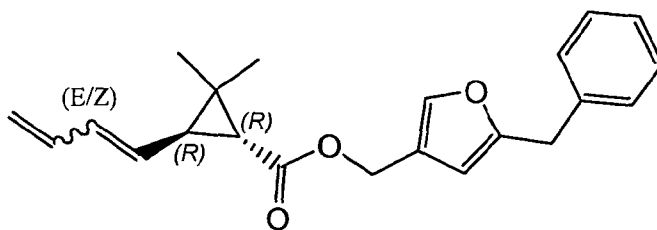


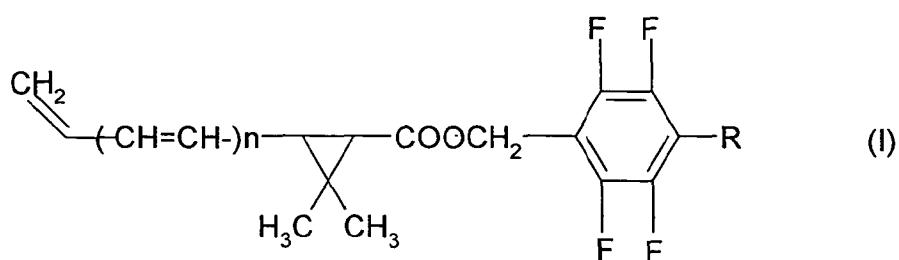
FIGURA 2**Composto do Exemplo 4****Compostos do Exemplo 8****Composto Comparativo do Exemplo 7**

RESUMO

**ÉSTERES POLIENILCICLOPROPANOCARBOXÍLICOS COM ALTA ATIVIDADE
INSETICIDA**

5

A invenção descreve novos inseticidas apresentando a fórmula estrutural (I)



10

na qual n é escolhido entre 1 e 2 e R é escolhido entre $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, C_2H_5 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, e $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, seus processos de preparação, composições inseticidas os contendo e seus usos na eliminação de insetos nocivos.