



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 161**

51 Int. Cl.:  
**C07D 233/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07806439 .1**

96 Fecha de presentación : **24.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2081911**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Ciclopropanocarboxilatos y utilización de los mismos como pesticidas.**

30 Prioridad: **15.09.2006 JP 2006-250505**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.08.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.08.2010**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**27-1, Shinkawa 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es: **Ohshita, Jun y**  
**Uekawa, Toru**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 344 161 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**

Ciclopropanocarboxilatos y utilización de los mismos como pesticidas.

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un compuesto éster y a su uso.

**Antecedentes en la técnica**

10

USP N° 4176189 describe que determinada clase de compuestos carboxilato de hidroximetilimidazolidina-2,4-diona, tienen actividad insecticida y acaricida.

**Descripción de la invención**

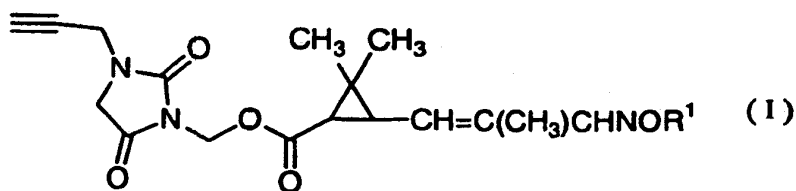
15

Como resultado de un exhaustivo estudio para hallar un compuesto que tenga una excelente actividad de control de plagas, el autor de la presente invención ha observado que el compuesto, representado por la fórmula (I) representada a continuación, tiene una excelente actividad de control de plagas y ha completado la presente invención.

20

Es decir, la presente invención proporciona un compuesto éster representado por la fórmula (I):

25



30

(en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo 2-propenilo, o un grupo 2-propinilo).

35

(en adelante denominado compuesto de la invención), un agente para el control de plagas que comprende el compuesto de la invención como ingrediente activo, y un método para controlar plagas que comprende la aplicación del compuesto de la invención sobre la plaga o el lugar en el que habitan las plagas.

**Modo de realización de la invención**

40

En la presente invención, entre los ejemplos de grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> se incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo 1-propilo y un grupo 2-propilo.

45

Existen isómeros del compuesto de la invención, que son el resultado de átomos de carbono asimétricos presentes en el anillo de ciclopropano, y por el enlace doble, y la presente invención incluye cada uno de los isómeros activos y una mezcla de los isómeros en cualquier proporción de los mismos.

Entre los ejemplos de compuestos de la invención se incluyen los que se describen a continuación:

50

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R-;

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración trans;

55

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración cis;

60

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración relativa del enlace doble carbono-carbono presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración E;

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans;

65

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración cis;

## ES 2 344 161 T3

un compuesto de fórmula (I) en el que la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R, la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans y la configuración relativa del enlace doble carbono-carbono presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración E;

5

un compuesto de fórmula (I) rico en isómero en el que la configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans;

10

un compuesto de fórmula (I) que contiene un 80% o más de un isómero en el que la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans;

15

un compuesto de fórmula (I) que contiene un 90% o más de un isómero en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans,

20

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R;

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano están en la configuración trans;

25

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano están en la configuración cis;

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y la configuración relativa del enlace doble carbono-carbono presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración E;

30

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans;

35

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y, la configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración cis;

40

un compuesto de fórmula (I) en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, la configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano está en la configuración R, la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans y la configuración relativa del enlace doble carbono-carbono presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración E;

45

un compuesto de fórmula (I) rico en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans;

50

un compuesto de fórmula (I) que contiene 80% o más de un isómero en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans; y

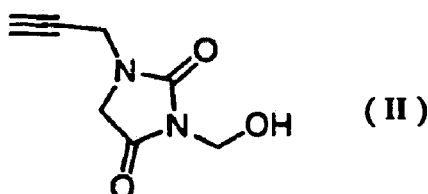
un compuesto de fórmula (I) que contiene 90% o más de un isómero en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, la configuración absoluta de la posición 1 en el anillo de ciclopropano está en la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano está en la configuración trans.

### 55 Método de producción

El compuesto de la invención se puede producir por ejemplo a través del método que se expone a continuación.

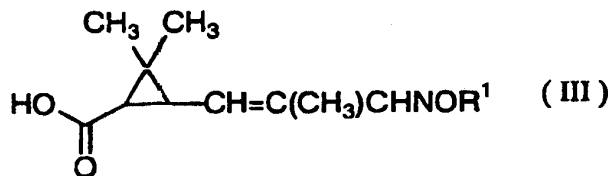
Un método que comprende la reacción de un compuesto alcohol representado por la fórmula (II):

60



## ES 2 344 161 T3

con un compuesto ácido carboxílico representado por la fórmula (III):



(en el que R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que se ha indicado anteriormente), o un derivado reactivo del mismo (haluro ácido, anhídrido ácido y similares).

15 La reacción se lleva a cabo en un disolvente en presencia de un agente de condensación o una base.

Entre los ejemplos de agente de condensación se incluyen dicitohexilcarbodiimida e hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida.

20 Entre los ejemplos de bases se incluyen compuestos que contienen nitrógeno básicos como trietilamina, piridina, N,N-dietilnilina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiltilamina, etc.

25 Entre los ejemplos de disolventes se incluyen hidrocarburos como benceno, tolueno, hexano, etc.; éteres como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.; hidrocarburos halogenados como diclorometano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, etc., y similares.

El tiempo de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de 5 minutos a 72 horas.

30 La temperatura de reacción se encuentra normalmente dentro del intervalo de -20°C a 100°C (siempre que, cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición por debajo de 100°C, -20° hasta el punto de ebullición del disolvente), preferiblemente de -5°C a 100°C (siempre que cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición por debajo de 100°C, de -5°C al punto de ebullición del disolvente).

35 La reacción se puede llevar a cabo a cualquier relación molar entre el compuesto de alcohol de fórmula (II) y el compuesto ácido carboxílico de fórmula (III) o el derivado reactivo del mismo, si bien es preferible una relación de una mol a una mol o en torno a esta relación, por ejemplo, una relación de 0,5 a 2 moles de compuesto ácido carboxílico de fórmula (III), o un derivado reactivo del mismo, por cada mol del compuesto alcohólico de fórmula (II).

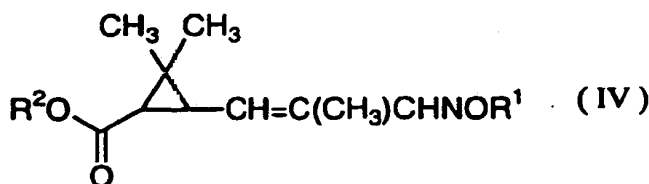
40 Se puede utilizar un agente de condensación o una base en cualquier relación, normalmente en el intervalo de una mol hasta una cantidad en exceso, preferiblemente de una a tras moles, por cada mol del compuesto de alcohol de la fórmula (II). El agente de condensación o la base se seleccionan apropiadamente dependiendo del tipo de compuesto de ácido carboxílico de fórmula (III) o el derivado reactivo del mismo que se somete a la reacción.

45 Una vez completada la reacción, se puede aislar el compuesto de la invención llevando a cabo una operación de post-tratamiento convencional, como el vertido de la mezcla de reacción en agua, seguido de la extracción con un disolvente orgánico y la concentración del extracto. Se puede purificar además el compuesto de la invención aislado por cromatografía, destilación o similares.

50 El compuesto alcohólico de la fórmula (II) se describe por ejemplo en USP N° 5350859, y se puede producir con arreglo al método que se describe aquí.

### *Método de producción de referencia 1*

55 Se puede producir un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (III) por ejemplo por hidrólisis de un compuesto representado por la fórmula (IV):



(en la que R<sup>2</sup> representa un grupo metilo, un grupo etilo, o un grupo 1,1-dimetiletilo (en adelante denominado grupo t-butilo) y R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que se ha indicado anteriormente) con arreglo al método descrito en Shin Jikken Kagaku Koza vol. 14 II (1977, Maruzen Co., Ltd.) pp. 930 a 941.

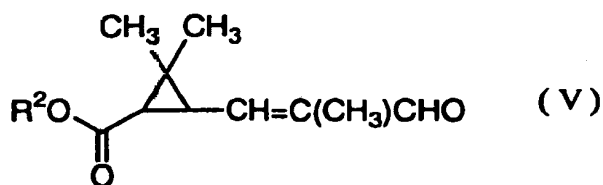
## ES 2 344 161 T3

Se puede producir un compuesto representado por la fórmula (IV) a través del método descrito en el método de producción de referencia 2 o el método de producción de referencia 3.

### 5 Método de producción de referencia 2

Un método de condensación de un compuesto aldehído representado por la fórmula (V):

10



15

(en la que R<sup>2</sup> tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente) con un compuesto amina representado por la fórmula (VI):

20



25

(en la que R<sup>1</sup> tiene el significado que se ha descrito anteriormente) o una sal de ácido protónico.

30

La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente, si es necesario, en presencia de una base.

35

Entre los ejemplos de bases para su uso si es necesario, se incluyen compuestos que contienen nitrógeno básicos como trietilamina, piridina, N,N-dietilaminilina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, etc.; alcóxidos de metal alcalino como metóxido sódico, etc.; bases orgánicas como sales de ácido orgánico como acetato sódico, etc. y bases inorgánicas como hidróxido sódico, carbonato potásico, etc.

40

Entre los ejemplos de disolvente, se incluyen hidrocarburos como benceno, tolueno, hexano, etc.; éteres como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.; hidrocarburos halogenados como diclorometano, 1,2-dicloroetano, cloroformo, clorobenceno, etc.; y compuestos aromáticos con contenido en nitrógeno, como piridina, etc.

45

La temperatura de reacción de la reacción se encuentra normalmente dentro del intervalo de -20°C a 100°C (siempre que cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición inferior a 100°C, de -20°C al punto de ebullición del disolvente), preferiblemente de -5°C a 100°C (siempre que cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición por debajo de 100°C, de -5°C al punto de ebullición del disolvente), y el período de reacción se encuentra normalmente dentro del intervalo de 5 minutos a 72 horas.

50

La reacción se puede llevar a cabo a cualquier relación molar entre el compuesto aldehído de fórmula (V) y el compuesto amina de fórmula (VI) o su sal de ácido protónico, pero es preferible una relación de una mol a una mol o en torno a esta relación, por ejemplo una relación de 1 a 3 moles del compuesto amina de fórmula (VI), o su sal de ácido protónico, a una mol del compuesto aldehído de fórmula (V).

55

La base que se utiliza si es necesario se puede emplear en cualquier relación, normalmente, en el intervalo de una mol a una cantidad en exceso, preferiblemente de una a tres moles, por cada mol del compuesto amina de fórmula (VI) o su sal de ácido protónico.

60

Entre los ejemplos de sal de ácido protónico del compuesto amina representado por la fórmula (VI) se incluyen hidroclocloruros y sales sulfato.

Una vez completada la reacción, se puede aislar el compuesto representado por la fórmula (IV) llevando a cabo una operación de post-tratamiento convencional, como vertido de la mezcla de reacción en agua, seguido de la extracción con un disolvente orgánico y la concentración del extracto. El compuesto aislado representado por la fórmula (IV) se puede purificar además por cromatografía, destilación, recristalización o similares.

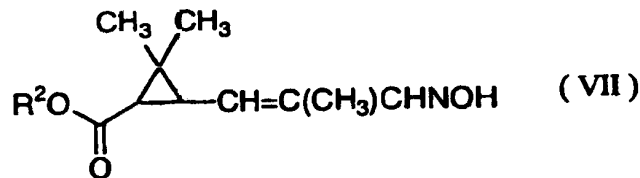
65

El compuesto aldehído de fórmula (V) se describe por ejemplo en JP-A N° 2005-306859 y se puede producir con arreglo al método que se describe en el presente documento.

## ES 2 344 161 T3

### Método de producción de referencia 3

Un método de reacción de compuestos hidroxiiimina representado por la fórmula (VII):



(en la que R<sup>2</sup> tiene el mismo significado que se ha descrito antes) con un compuesto representado por la fórmula (VIII):



(en la que L representa un grupo saliente, como por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo metanosulfonilo, un grupo trifluorometanosulfonilo, un grupo p-toluensulfonilo y similares; y R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que se ha descrito antes).

30 La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente en presencia de una base.

Entre los ejemplos de bases se incluyen compuestos que contienen nitrógeno básicos, como trietilamina, piridina, N,N-dietilanilina, 4-dimetilaminopiridina, diisopropiletilamina, etc.; alcóxidos de metal alcalino, como metóxido sódico, etc.; bases orgánicas, como sales de ácido orgánico, como acetato sódico, etc.; y bases inorgánicas, como hidróxido sódico, carbonato potásico, hidruro sódico, etc.

Entre los ejemplos de disolventes se incluyen hidrocarburos como benceno, tolueno, hexano, etc.; éteres como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.; hidrocarburos halogenados como diclorometano, 1,2-dicloroetano, cloroformo, clorobenceno, etc.; amidas como dimetilformamida, etc.; y alcoholes como metanol, etanol, etc.

35 La temperatura de reacción se encuentra normalmente dentro del intervalo de -20°C a 100°C (siempre que cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición por debajo de 100°C, de -20°C al punto de ebullición del disolvente), preferiblemente de -5°C a 100°C (siempre que cuando se utilice un disolvente tenga un punto de ebullición por debajo de 100°C, de -5°C al punto de ebullición del disolvente) y el período de reacción se encuentra normalmente dentro del intervalo de 5 minutos a 72 horas.

45 La reacción se puede llevar a cabo a cualquier relación molar entre el compuesto de hidroxiiimina de fórmula (VII) y el compuesto de fórmula (VIII), pero es preferible una relación de una mol a una mol o en torno a esta relación, por ejemplo, a una relación de 1 a 3 moles del compuesto de fórmula (VIII) por cada mol del compuesto hidroxiiimina de fórmula (VII).

La base se puede utilizar en cualquier relación, normalmente en el intervalo de una mol a una cantidad en exceso, preferiblemente, de una a tres moles por cada mol del compuesto de hidroxiiimina de fórmula (VII).

55 Una vez completada la reacción, se puede aislar el compuesto éster representado por la fórmula (IV) llevando a cabo una operación de post-tratamiento convencional, como vertido de la mezcla de reacción en agua, seguido de la extracción con un disolvente orgánico y la concentración del extracto. El compuesto de éster aislado representado por la fórmula (IV) se puede purificar además, por cromatografía, destilación, re-cristalización, y similares.

60 Se puede producir el compuesto de hidroxiiimina representado por la fórmula (VII) utilizando una hidroxilamina, o su sal de ácido protónico, en lugar del compuesto de amina representado por la fórmula (VI) o su sal de ácido protónico en el método de producción de referencia 2.

## ES 2 344 161 T3

Entre los ejemplos de plagas que se controlan con el compuesto de la presente invención se incluyen artrópodos como insectos, acáridos, y similares. Entre los ejemplos específicos se incluyen los indicados a continuación:

### Lepidópteros:

5 Polillas pirálidas (Pyralidae) como barrenador del arroz (*Chilo suppressalis*), polillas fitófagas del arroz (*Cnaphalocrocis medinalis*), polilla de la fruta seca (*Plodia interpunctella*), y similares, polillas nocturnas (Noctuidae) como gusano gris del tabaco (*Spodoptera litura*), oruga del arroz (*Pseudaletia separata*), noctúa de la col (*Mamestra brassicae*), y similares, mariposas de tipo blanco (Pieridae) como mariposa de la col común (*Pieris rapae*), y similares, 10 polillas fitófagas (Tortricidae), como arrollador de hojas frutales (*Adoxophyes orana*), y similares, Carposinidae, polillas lionétidas (Lyonetiidae), polillas de la hierba (Lymantriidae), Autographa, Agrotis spp. como gusano gris del nabo (*Agrotis segetum*), gusano cortador negro (*Agrotis ipsilon*) y similares, Helocoverpa spp., Heliothis spp., polilla de dorso de diamante (*Plutella xylostella*), polilla del arroz (*Parnara gluttata*), polilla de la ropa (*Tinea pellionella*), polilla de la lona (*Tineola bisselliella*), y similares;

15

### Dípteros:

20 Mosquitos (Calicidae) como mosquito común (*Culex pipiens pallens*), *Culex tritaeniorhynchus* y similares. Aedes spp. como *Aedes aegyptii*, *Aedes albopictus* y similares; Anopheles como *Anopheles sinensis* y similares, dípteros (Quironómidos), moscas (Muscidae) como mosca doméstica (*Musca domestica*), mosca de los establos (*Muscina stabulans*), mosca doméstica menor (*Fannia canicularis*) y similares, moscardas (Califóridos), moscarda gris de la carne (Sarcófagidos), moscas antómidas (Antomiidae) como gusanos de la semilla del maíz (*Hylemya platura*), mosca de la cebolla (*Delia antiqua*), y similares, moscas de la fruta (Tephritidae), moscas de la fruta pequeña (Drosophilidae), 25 moscas polilla (Psychodidae), fóridos, moscas negras (Simuliidae), Tabánidos, moscas del establo (Stomoxidae), Ceratopogónidos, y similares.

### Blatodeos:

30 Cucaracha rubia (*Blattella germanica*), cucaracha ahumada (*Periplaneta fuliginosa*), cucaracha americana (*Periplaneta americana*), cucaracha café (*Periplaneta brunnea*), cucaracha negra (*Blatta orientalis*) y similares;

### Himenópteros:

35 Hormigas (Formicidae), avispones, avispas chaqueta amarilla y avispas alfareras (Véspidos), avispones (Betfílidos), avispas de sierra (Tentredínidos) como mosca sierra de la col (*Athalia rosae japonensis*) y similares;

40

### Afanípteros:

45 Pulga canina (*Ctenocephalides canis*), pulga felina (*Ctenocephalides felis*), pulga humana (*Pulex irritans*) y similares;

### Anoplura:

50 Piojo (*Pediculus humanus*), ladillas (*Phthirus pubis*), *Pediculus humanus humanus*, (*Pediculus humanus corporis*) y similares;

### Isópteros:

55 Termitas japonesas (*Reticulitermes speratus*), termita subterránea (*Coptotermes formosanus*), y similares;

### Heminópteros:

60 Saltamontes (Delfácidos) como, por ejemplo, chinche parda pequeña (*Laodelphax striatellus*), chinche parda (*Nilaparvata lugens*), chinche del arroz de dorso blanco (*Sogatella frucifera*), y similares, langostas (Deltocéfálicos), como cigarra del arroz verde (*Nephotettix cincticeps*), langosta verde del arroz (*Nephotettix virescens*), y similares, áfidos (afididos), chinches hediondas (pentatómidos), moscas blancas (Aleiródidos), cochinillas (Coccidae), chinches (Tingidae), pulgones saltadores (Psylidae), y similares;

65

## ES 2 344 161 T3

### Coleópteros:

Gusano de las raíces del maíz (*Diabrotica* spp.) como escarabajo japonés (*Attagenus japonicus*, *Anthrenus verbasci*, gusano de las raíces del maíz (*Diabrotica virgifera*), gusanos del maíz meridional (*Diabrotica undecimpunctata howardi*), y similares, escarabajos (Escarabidos) como escarabajo cuproso (*Anomala cuprea*), escarabajo de la soja (*anomala rufocuprea*) y similares, gorgojos (Curculionidae) como gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais*), gorgojo del arroz (*Lissorhoptrus oryzophilus*), gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis grandis*), gorgojo del frijol adzuki (*Callosobruchus chienensis*), y similares, escarabajos negros (Tenebrionidae) como escarabajo molinero (*Tenebrio molitor*), escarabajo castaño (*Tribolium castaneum*) y similares, escarabajos de la hoja (Crisomélidos) como escarabajo de la hoja del arroz (*Oulema oryzae*), pulguilla de las crucíferas (*Phyllotreta striolata*), escarabajo desfoliador de la curcubita (*Aulacophora femoralis*); y similares; carcomas (Anobidos); *Epilachna* spp. como mariquita de veintiocho puntos (*Epilachna vigintioctopunctata*) y similares, escarabajos pulverizadores (Lictidos), escarabajos pulverizadores falsos (Bostriquidos), escarabajos longicornos (Cerambycidae), escarabajo errante (*Paederus fuscipes*) y similares;

15

### Tisanópteros:

*Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*, trips de las flores (*Thrips hawaiiensis*), y similares;

20

### Ortópteros:

Grillos cebolleros (Grillotálpidos), saltamontes (Acrididae) y similares;

25

### Acáridos:

Ácaros del polvo doméstico (Epidermoptidae), como ácaros del polvo *Dermatophagoides farinae*, *Dermatophagoides pteromyssus* y similares, garrapatas (Acaridae) como ácaros del moho (*Tyrophagus putrescentiae*), ácaro del grano de patas marrones (*Aleuroglyphus ovatus*) y similares, Glicifágidos como *Glycyphagus privatus*, ácaro de los granos almacenados (*Glycyphagus domesticus*), ácaro de los comestibles (*Glycydophagus destructor*) y similares, ácaros queléptidos (Cheyletidae) como ácaros depredadores (*Cheyletus malaccensis*), *Cheyletus forcis* y similares, Tarsonómidos, Cortoglífidos, haploctónidos, ácaros araña (Tetraníquidos) como ácaro araña roja (*Tetranychus urticae*), arañuela roja de Kanzawa (*Tetranychus kanzawai*), araña roja de los cítricos (*Panonychus citri*), araña roja europea (*Panonychus ulmi*) y similares; y garrapatas (Ixodidae) como *Haemaphysalis longicornis* y similares.

El agente para controlar plagas de la presente invención puede ser el propio compuesto de la invención o, normalmente, puede consistir en una formulación que comprenda el compuesto de la invención y un vehículo inerte.

40

Entre los ejemplos de la formulación se incluyen soluciones, concentrados emulsionables, polvos humectantes, formulaciones fluidas (v.g., una suspensión acuosa o una emulsión acuosa), polvos, granulados, aerosoles, formulaciones volátiles por calentamiento (v.g., arrollamientos para mosquitos, esterillas para mosquitos para formulaciones de calentamiento eléctrico y volátiles con una mecha de absorción para calentamiento), fumigantes por calentamiento (v.g., fumigantes de tipo auto-combustión, fumigantes de tipo de reacción química, y fumigantes de placa cerámica porosa), formulaciones volátiles sin calentamiento (v.g., formulaciones volátiles de resina y formulaciones volátiles de papel impregnado), formulaciones ahumadas (v.g., niebla), formulaciones ULV y cebos venenosos.

50

La formulación se puede preparar por ejemplo a través de los siguientes métodos:

(1) Un método de mezclado del compuesto de la invención con un vehículo sólido, un vehículo líquido, un vehículo gaseoso, un cebo o similares, opcionalmente, con la adición de auxiliares para la formulación, como por ejemplo agentes tensioactivos y similares, y la formulación de la mezcla;

(2) Un método de impregnación de un material base que contiene los ingredientes no activos con el compuesto de la invención; y

(3) un método de mezclado del compuesto de la invención con un material base y la formación de la mezcla.

Estas formulaciones contienen normalmente entre 0,001 y 95% en peso del compuesto de la invención, dependiendo del tipo de formulaciones.

Entre los ejemplos de vehículo utilizado para la formulación se incluyen vehículos sólidos como arcillas (v.g., arcilla de caolín, tierra de diatomeas, óxido de silicio hidratado sintético, bentonita, arcilla de Fubasami y arcilla ácida), talco y similares, cerámica, otros minerales inorgánicos (v.g., sericita, cuarzo, azufre, carbono activo, carbonato cálcico, óxido de silicio hidratado y montmorinolita) y fertilizantes químicos (v.g., sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y cloruro de amonio); vehículos líquidos como agua, alcoholes (v.g., metanol y etanol),

65

## ES 2 344 161 T3

5 cetonas (v.g., acetona y metil etil cetona), hidrocarburos aromáticos (v.g., benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metilnaftaleno, y fenilxililetano), hidrocarburos alifáticos (v.g., hexano, ciclohexano, queroseno y gas oil), ésteres (v.g., acetato de etilo y acetato de butilo), nitrilos (v.g., acetonitrilo e isobutironitrilo), éteres (v.g., éter diisopropílico y dioxano), amidas ácidas (v.g. N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida), hidrocarburos halogenados (diclorometano, tricloroetano y tetracloruro de carbono), sulfóxido de dimetilo y aceites vegetales (v.g., aceite de soja y aceite de semilla de algodón), y vehículos gaseosos como gas de clorofluorocarbono, gas butano, LPG (gas petróleo licuado), éter dimetílico y gas dióxido de carbono.

10 Entre los ejemplos de agentes tensioactivos se incluyen ésteres de alquil sulfato, sales de alquilsulfonato, sales de alquil aril sulfonato, ésteres alquil arílicos, éteres alquil arílicos polioxietilenados, éteres de polietilen glicol, ésteres de alcohol polihidroxílico y derivados de alcohol de azúcar.

15 Entre los ejemplos de otros auxiliares para la formulación se incluyen agentes de pegajosidad, agentes dispersantes y estabilizantes, típicamente caseína, gelatina, polisacáridos (v.g., almidón, goma arábica, derivados de celulosa y ácido algínico), derivados de lignina, bentonita, polímeros hidrosolubles sintéticos (v.g., polialcohol vinílico y polivinil pirrolidona), poliácido acrílico, BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol) y BHA (mezcla de 2-t-butil-4-metoxifenol y 3-t-butil-4-metoxifenol).

20 Entre los ejemplos de vehículo sólido para un arrollamiento para mosquitos se incluyen una mezcla de polvo vegetal en bruto, como por ejemplo serrín, orujo de pelitre y un agente aglutinante como polvo Tabu (Polvo de *Machilus thunbergii*), almidón o gluten.

25 Entre los ejemplos de vehículo sólido moldeado para esterillas para mosquitos para calentamiento eléctrico se incluyen planchas de fibrillas compactadas de borra de algodón y una mezcla de pulpa y borra de algodón.

30 Entre los ejemplos de vehículo sólido para el fumigante de tipo autocombustión se incluyen agentes de combustión exotérmicos como nitrato, nitrito, sal guanidina, clorato potásico, nitrocelulosa, etil celulosa y serrín, agentes estimulantes pirolíticos como sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, dicromatos y cromatos, fuentes de oxígeno como nitrato potásico, asistentes para la combustión como melanina y almidón de trigo, cargas de volumen como tierra de diatomeas, y agentes aglutinantes como cola sintética.

35 Entre los ejemplos de vehículo sólido para un fumigante de tipo reacción química se incluyen agentes exotérmicos como sulfuros de metal alcalino, polisulfuros, hidrosulfuros y óxido de calcio, agentes catalíticos como sustancias carbonáceas, carbida de hierro y arcilla activada, agentes de espumado orgánicos como azodicarboxamida, hidrazida de bencenosulfonilo, dinitrosopentametileno tetramina, poliestireno y poliuretano y cargas, como por ejemplo fibras naturales y sintéticas.

40 Entre los ejemplos de vehículo sólido para la formulación volátil sin calentamiento se incluyen resinas termoplásticas y papel, como papel de filtro y papel japonés.

45 Entre los ejemplos de material base para el cebo venenoso se incluyen ingredientes de cebo como grano en polvo, aceite vegetal, azúcar y celulosa cristalina, antioxidantes como hidroxitolueno de dibutilo y ácido nordihidroguayaráctico, conservantes como ácido dehidroacético, sustancias para prevenir que sea ingerido por niños y mascotas erróneamente, como por ejemplo pimienta roja en polvo, y aromatizantes atractivos para la plaga, como sabor de queso, sabor a cebolla y sabor a cacahuete.

50 El método para controlar las plagas de la presente invención se lleva a cabo normalmente aplicando el agente de control de la plaga de la presente invención, que contiene una cantidad efectiva del compuesto de la invención, sobre la plaga o el lugar en el que habita la plaga.

55 Los métodos de aplicación de la composición plaguicida de la presente invención incluyen por ejemplo los que se exponen a continuación. Los métodos se seleccionan adecuadamente con arreglo al tipo de composición plaguicida o los lugares de aplicación.

(1) Un método de aplicación de una composición plaguicida según la presente invención, como tal, sobre la plaga o sobre el lugar en el que habita la plaga.

60 (2) Un método de dilución de la composición plaguicida de la presente invención con un disolvente como agua, y después pulverizado sobre la plaga o el lugar en el que habita la plaga. En tal caso, la composición plaguicida de la presente invención formulada para dar concentrados demulsionables, polvos humectables, formulaciones fluidas, formulaciones en microcápsulas, etc., se diluye para obtener una concentración del compuesto de la invención comprendida entre 0,1 y 10000 ppm.

65 (3) Un método de volatilización de un ingrediente activo por calentamiento de la composición plaguicida de la presente invención en el lugar en el que habita la plaga. En tal caso, la dosis y concentración del compuesto de la invención se decide con arreglo al tipo de composición plaguicida de la invención, el tiempo, el lugar y el método de aplicación, así como el tipo de plaga, los daños, etc.

## ES 2 344 161 T3

El agente para el control de plagas de la presente invención se puede utilizar con o sin mezclarlo con otros insecticidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de la planta, repelentes, agentes de sinergia, fertilizantes y/o acondicionadores del suelo.

5 Entre los ejemplos de ingredientes activos de insecticidas y acaricidas se incluyen:

compuestos organofosforosos como fenitroton, fention, diazinon, clorpirifos, acefato, metidation, disulfoton, DDVP, sulprofos, cianofos, dioxabenzofos, dimetoato, fentoato, malation, tricolorfon, azinfosf-metilo, monocrotofos y etion;

10 compuestos de carbamato como BPMC, benfuracarb, propoxur, carbosulfan, carbarilo, metomilo, etiofencarb, aldicarb, oxamilo y fenotiocarb;

15 compuestos piretroides como etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato, fenpropatrina, cipermetrina, permetrina, cihalotrina, deltametrina, cicloprotrina, fluvalinato, bifentrina, 2-metil-2-(4-bromodifluorometoxifenil)propil(3-fenoxiben-  
ci)éter, tralometrina, silafluofen, d-fenotrina, cifenotrina, d-resmetrina, acrinatrina, ciflutrina, teflutrina, transflutrina, tetrametrina, aletrina, d-furametrina, praletrina, empentrina y 5-(2-propinil)furfuril-2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato; derivados de nitroimidazolidina; derivados de N-cianoamidina como acetamiprid; compuestos de hidrocarburo clorados y como endosulfan,  $\gamma$ -BHC y 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol; compuestos de benzoílfenilurea  
20 como clorfluazuron, teflubenzuron y flufenoxuron; compuestos de fenilpirazol; metoxadiazon; bromopropilato; tetradifon, chinometionat, piridabeno, fenpiroximato, diafentiuron, tebufenpirad, complejo de poliactinas como tetranactina, dinactina y trinactina; pirimidifen; milbemectina; abamectina, ivermectina y azadiractina.

25 Entre los ejemplos de repelentes se incluyen 3,4-caranodiol, N,N-dietil-m-toluamida, 2-(2-hidroxietil)-1-piperidincarboxilato de 1-metilpropilo, p-mentan-3,8-diol, aceites esenciales botánicos como aceite esencial de hisopo y similares.

30 Entre los ejemplos de agentes de sinergia se incluyen bis(2,3,3,3-tetracloropropil)éter (S-421), N-(2-etilhexil)biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2,3-dicarboximida (MGK-264) y 5-[2-(2-butoxi)etoxi]etoximetil]-6-propil-1,3-benzodioxol y (butóxido de piperonilo).

### Ejemplos

35 La presente invención quedará mejor ilustrada y con detalle con los siguientes ejemplos de producción, ejemplos de formulación y ejemplos de ensayo, si bien la presente invención no queda limitada con dichos ejemplos.

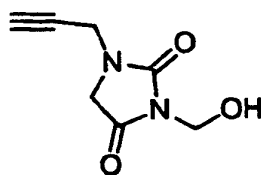
En primer lugar, se describen los ejemplos de producción del compuesto de la invención.

40 Ejemplo de producción 1

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,25 g de 3-hidroximetil-1-(2-propinil)imidazolidina-2,4-diona:

45

50

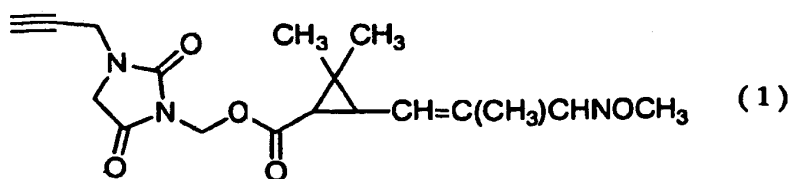


55

60

65

0,32 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-metoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 5 ml de tetrahidrofurano anhidro, se añadió 0,30 g de hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,34 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-metoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolidin-1-il-metilo (en adelante denominado compuesto de la invención (1), representado por la fórmula (1):

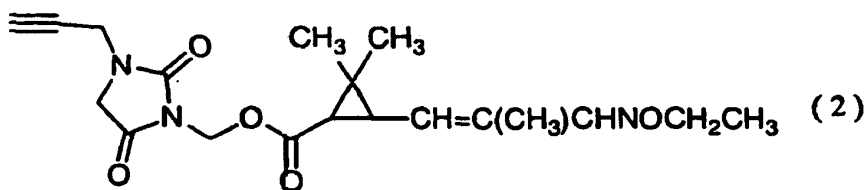


Compuesto de la invención (1)

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,62 (1H, s), 5,61 (1H, d), 5,49 (1H, d), 5,33 (1H, d), 4,27 (2H, d), 4,05 (2H, s), 3,87 (3H, s), 2,37 (1H, t), 2,26 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,58 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,6 (3H, s).

Ejemplo de producción 2

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,44 g de 3-hidroximetil-1-(2-propenil)imidazolidin-2,4-diona, 0,58 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-etoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 5 ml de cloroformo anhidro, se añadió 0,50 g de hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,34 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-etoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propenil)imidazolidin-1-ilmetilo (en adelante denominado compuesto de la invención (2) representado por la fórmula (2):

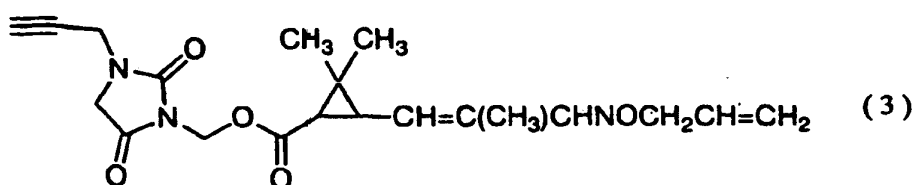


Compuesto de la invención (2):

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,63 (1H, s), 5,61 (1H, d), 5,49 (1H, d), 5,32 (1H, d), 4,27 (2H, d), 4,12 (2H, q), 4,05 (2H, s), 2,37 (1H, t), 2,26 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,58 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,26 (3H, t), 1,5 (3H, s).

Ejemplo de producción 3

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,17 g de 3-hidroximetil-1-(2-propenil)imidazolidin-2,4-diona, 0,24 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-(2-propeniloxiimino)-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 3 ml de cloroformo anhidro, se añadió 0,19 g de hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante tres horas. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,24 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-(2-propeniloxiimino)-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propenil)imidazolidin-1-ilmetilo (en adelante denominado compuesto de la invención (3) representado por la fórmula (3):



## ES 2 344 161 T3

Compuesto de la invención (3)

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,67 (1H, s), 6,00 (1H, m), 5,61 (1H, d), 5,48 (1H, d), 5,34-5,20 (3H, m), 4,57 (2H, dt), 4,27 (2H, d), 4,05 (2H, s), 2,36 (1H, t), 2,26 (1H, dd), 1,90 (3H, d), 1,58 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,15 (3H, s).

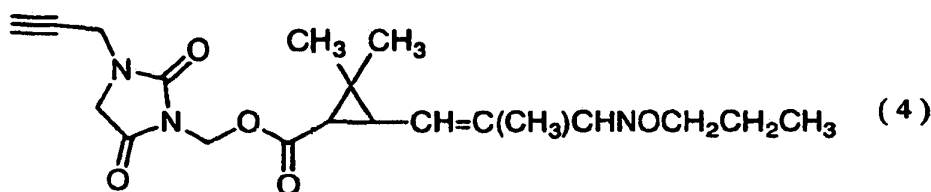
5

Ejemplo de producción 4

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,17 g de 3-hidroximetil-1-(2-propinil)imidazolidin-2,4-diona, 0,25 g de ácido (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-propoxiimino-1-propenil]-ciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 3 ml de cloroformo anhidro, se añadió 0,23 g de hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,20 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-propoxiimino-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolidin-1-ilmetilo (en adelante denominado compuesto de la invención (2) representado por la fórmula (4):

20

25



30

Compuesto de la invención (4)

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,64 (1H, s), 5,61 (1H, d), 5,48 (1H, d), 5,32 (1H, d), 4,27 (2H, d), 4,06-4,00 (4H, m), 2,37 (1H, t), 2,26 (1H, dd), 1,90 (3H, s), 1,72-1,62 (2H, m), 1,57 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,5 (3H, s), 0,94 (3H, t).

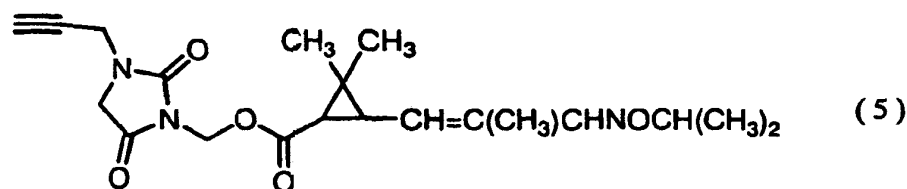
35

Ejemplo de producción 5

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,17 g de 3-hidroximetil-1-(2-propinil)imidazolidin-2,4-diona, 0,25 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-isopropoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 5 ml de cloroformo anhidro, se añadió 0,23 g de hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 horas. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,20 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-isopropoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolidin-1-ilmetilo (en adelante denominado compuesto de la invención (5) representado por la fórmula (5):

50

55



60

Compuesto de la invención (5)

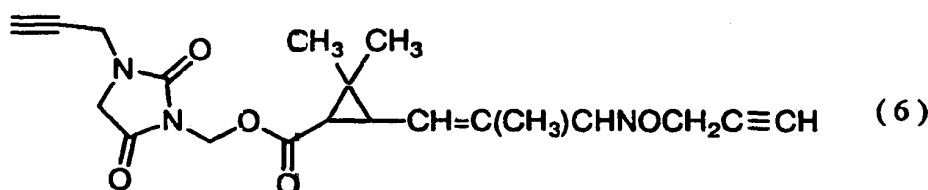
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,61 (1H, s), 5,61 (1H, d), 5,48 (1H, d), 5,30 (1H, d), 4,34 (1H, m), 4,27 (2H, d), 4,05 (2H, s), 2,36 (1H, t), 2,26 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,57 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,24 (6H, d), 1,15 (3H, s).

65

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de producción 6

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,12 g de 3-hidroxiimino-1-(2-propinil)imidazolidin-2,4-diona, 0,17 g de ácido (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-(2-propinilimino)-1-propenil]-ciclopropanocarboxílico, una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina y 3 ml de cloroformo anhidro, se añadió 0,16 g de hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió salmuera saturada a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,15 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-(2-propiniloxiimino)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolidin-1-ilmetilo (en adelante denominado compuesto de la invención (6) representado por la fórmula (6):



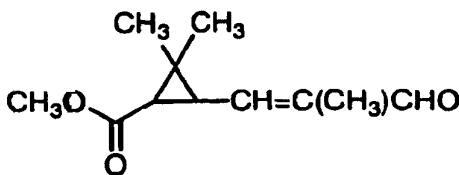
Compuesto de la invención (6):

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 6,67 (1H, s), 5,61 (1H, d), 5,49 (1H, d), 5,37 (1H, d), 4,67 (2H, d), 4,27 (2H, d), 4,05 (2H, s), 2,46 (1H, t), 2,37 (1H, t), 2,27 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,59 (1H, d), 1,31 (3H, s), 1,16 (3H, s).

A continuación, se presentan ejemplos de producción de referencia de los productos intermedios utilizados en la producción de los compuestos de la invención.

### Ejemplo de producción de referencia 1

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,59 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo:



0,25 g de hidrocloreuro de O-metilhidroxilamina y 2 ml de piridina a temperatura ambiente durante 5 horas. A continuación, se añadió acetato de etilo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con 1 mol/L de ácido clorhídrico y salmuera saturada, respectivamente. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, a continuación, se filtró. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 0,57 g de un producto bruto de (1R)-trans-3-[(E)-3-metoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo:

Se utilizó el producto en el ejemplo de producción de referencia 2 sin posterior purificación.

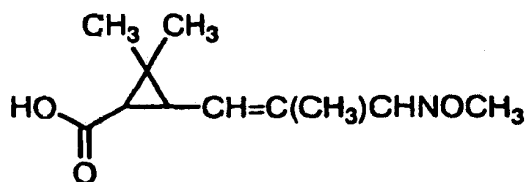
### Ejemplo de producción de referencia 2

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,57 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-metoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo, 7,5 ml de 1 mol/L solución acuosa de hidróxido sódico y 7,5 ml de metanol a 60°C durante 3 horas. A continuación, se añadió agua a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla de reacción con éter dietílico, se añadió 1 mol/L de ácido clorhídrico a la capa acuosa resultante para hacer la capa ácida y se llevó a cabo la extracción con éter dietílico, después, se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, después se filtró. Se concentró el filtrado a presión reducida, después se sometió el residuo a cromatografía

## ES 2 344 161 T3

de columna sobre gel de sílice para obtener 0,32 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-metioxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico:

5



10

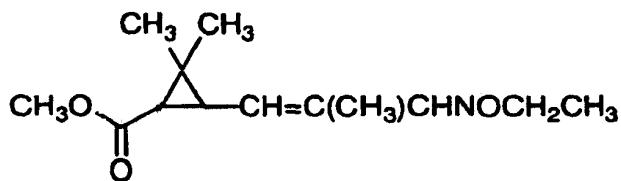
15  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,64 (1H, s), 5,38 (1H, d), 3,88 (3H, s), 2,28 (1H, dd), 1,92 (3H, d), 1,61 (1H, d), 1,35 (3H, s), 1,20 (3H, s).

20 Ejemplo de producción de referencia 3

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 0,47 g de hidrocloreuro de O-etilhidroxilamina y 2 ml de piridina a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación se añadió acetato de etilo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con 1 mol/L de ácido clorhídrico y salmuera saturada, respectivamente. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, a continuación, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,92 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-etoxiimino-2-metil-1-propenil]2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo:

25

30



35

40  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,65 (1H, s), 5,36 (1H, d), 4,12 (2H, q), 3,69 (3H, s), 2,25 (1H, dd), 1,92 (3H, s), 1,59 (1H, d), 1,30 (3H, s), 1,27 (3H, t), 1,7 (3H, s).

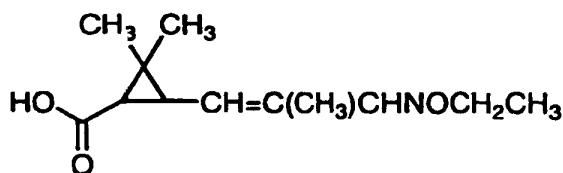
40

45 Ejemplo de producción de referencia 4

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,56 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-etoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo, 6,9 ml de 1 mol/L de solución acuosa de hidróxido sódico y 6,9 ml de metanol, a 60°C durante 2 horas. A continuación, se añadió agua a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con éter dietílico. Se añadió 1 mol/L de ácido clorhídrico a la capa acuosa resultante para hacer la capa ácida y se llevó a cabo la extracción con éter dietílico, a continuación, se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, después, se filtró. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 0,58 g de un producto bruto de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-etoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-di-metilciclopropanocarboxílico:

50

55



60

65

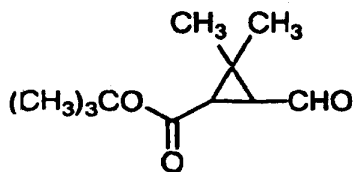
Se utilizó el producto en el ejemplo de producción 2 sin purificación.

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de producción de referencia 5

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se calentó una mezcla de 1,0 g de (1R)-trans-3-formil-2,2-dimetilciclopropano-carboxilato de t-butilo:

5



10

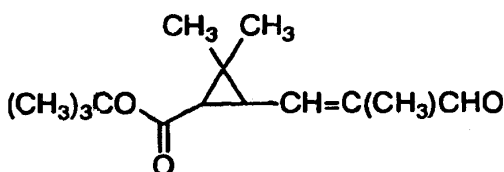
15

una cantidad catalítica de pirrolidina y 10 ml de tolueno a 60°C y se añadió a ello una mezcla de 0,32 g de propionaldehído y 5 ml de tolueno, gota a gota, durante un período de 30 minutos, a continuación, se agitó la mezcla a 60°C durante 1 hora.

20

Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadió salmuera saturada a la mezcla que fue extraída con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro; a continuación, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,75 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclo-propanocarboxilato de t-butilo.

25



30

35

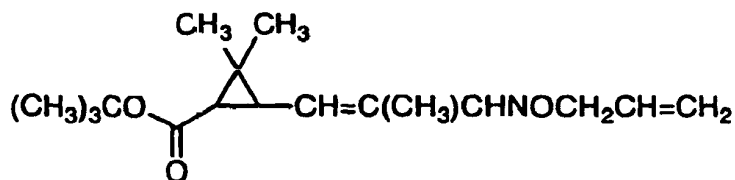
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 9,36 (1H, s), 6,14 (1H, d), 2,31 (1H, dd), 1,86 (3H, d), 1,77 (1H, d), 1,47 (9H, s), 1,33 (3H, s), 1,27 (3H, s).

40

### Ejemplo de producción de referencia 6

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,75 g de (1R)-trans-2,2-diimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de t-butilo, 0,36 g de hidrocloreuro de O-alilhidroxilamina y 2 ml de piridina a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se añadió acetato de etilo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con 1 mol/L de ácido clorhídrico y salmuera saturada, respectivamente. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, después se filtró. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 0,84 g de un producto bruto de (1R)-trans-3-[(E)-3-(2-propeniloxiimino)-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de t-butilo:

55



60

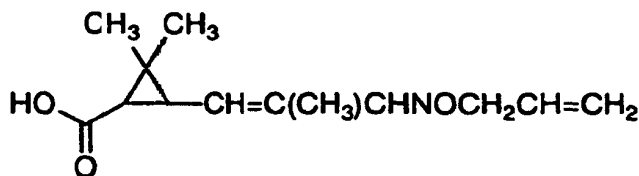
Se utilizó el producto en el ejemplo de producción de referencia 7 sin purificación.

65

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de producción de referencia 7

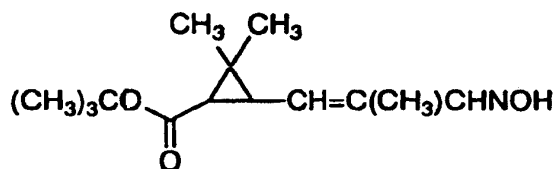
Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,74 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-(2-propeniloxiimino)-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de t-butilo, una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico y 10 ml de tolueno, durante 1 hora a reflujo. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, a continuación, se concentró a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,47 g de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-(2-propeniloxiimino)-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico:



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,69 (1H, s), 6,01 (1H, m), 5,40 -5,19 (3H, m), 4,58 (2H, dt), 2,28 (1H, dd), 1,92 (3H, d), 1,61 (1H, d), 1,34 (3H, s), 1,20 (3H, s).

### Ejemplo de producción de referencia 8

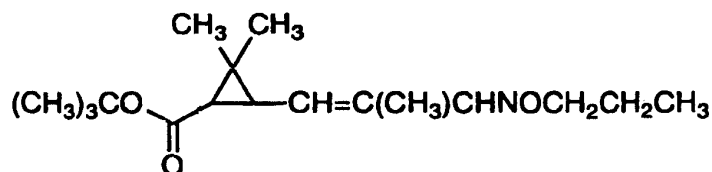
Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 1,0 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de t-butilo, 0,29 g de hidrocloreuro de hidroxilamina, 5 ml de piridina, 5 ml de agua y 30 ml de 1,4-dioxano a temperatura ambiente durante 3 horas. Se añadió acetato de etilo a la mezcla de reacción, y se lavó la mezcla con 1 mol/L de ácido clorhídrico y salmuera saturada, respectivamente. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, después se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,71 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-hidroxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de t-butilo.



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,70 (1H, s), 5,41 (1H, d), 2,16 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,53 (1H, d), 1,46 (9H, s), 1,28 (3H, s), 1,17 (3H, s).

### Ejemplo de producción de referencia 9

Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,58 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-hidroxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-di-metilciclopropanocarboxilato de t-butilo, 2,0 g de 1-yodopropano y 10 ml de dimetilformamida anhidra (en adelante, abreviado DMF) se añadió 0,10 g de hidróxido sódico (dispersión al 60% en aceite mineral) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió 1 mol/L de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, a continuación, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,56 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-propoxiimino-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de t-butilo:

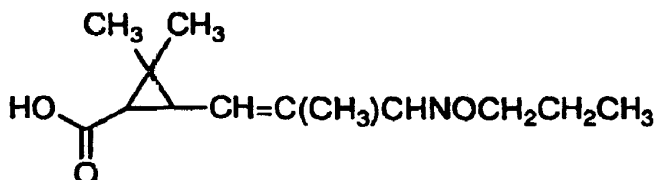


$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,66 (1H, s), 5,35 (1H, d), 4,02 (2H, t), 2,15 (1H, dd), 1,91 (3H, d), 1,72-1,63 (2H, m), 1,51 (1H, d), 1,46 (9H, s), 1,28 (3H, s), 1,5 (3H, s), 0,94 (3H, t).

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de producción de referencia 10

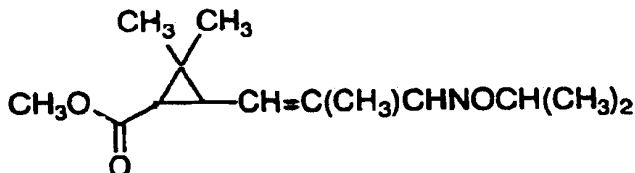
Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,56 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-propoxiimino-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de t-butilo, una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico y 10 ml de tolueno durante dos horas a reflujo. Se enfrió la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente, a continuación, se concentró a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,25 g de ácido t-butil(1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-propoxiimino-1-propenil]ciclopropanocarboxílico.



<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,66 (1H, s), 5,37 (1H, d), 4,02 (2H, t), 2,28 (1H, dd), 1,92 (3H, s), 1,73 -1,63 (2H, m), 1,60 (1H, d), 1,34 (3H, s), 1,19 (3H, s), 0,94 (3H, t).

### Ejemplo de producción de referencia 11

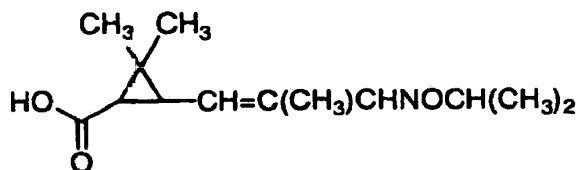
Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,30 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-oxo-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 0,17 g de hidrocloreuro de O-isopropilhidroxilamina y 2 ml de piridina a temperatura ambiente durante 6 horas. A continuación, se añadió acetato de etilo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con 1 mol/L de ácido clorhídrico y salmuera saturada respectivamente. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro; a continuación, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,27 g de (1R)-trans-3-[(E)-isopropoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo:



<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 7,63 (1H, s), 5,34 (1H, d), 4,34 (1H, m), 3,69 (3H, s), 2,25 (1H, dd), 1,92 (3H, d), 1,59 (1H, d), 1,30 (3H, s), 1,24 (6H, d), 1,17 (3H, s).

### Ejemplo de producción de referencia 12

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,27 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-isopropoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3 ml de una solución acuosa de hidróxido sódico 1 mol/L y 3,3 ml de metanol a 60°C durante 4,5 horas. A continuación, se añadió agua a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla con éter dietílico. Se añadió 1 mol/L de ácido clorhídrico a la capa acuosa resultante para hacer la capa ácida y se extrajo la mezcla con éter dietílico, a continuación, se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro y después se filtró. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 0,25 g de un producto bruto de ácido (1R)-trans-3-[(E)-3-isopropoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico:

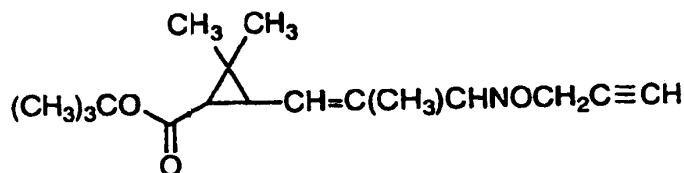


Se utilizó el producto en el ejemplo de producción 5 sin purificación.

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de producción de referencia 13

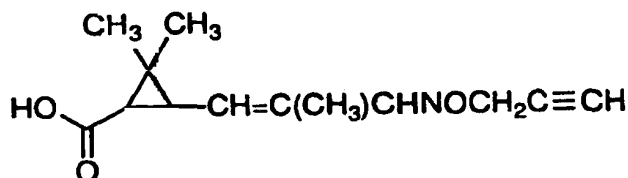
Bajo una atmósfera de nitrógeno, a una mezcla de 0,58 g de (1R)-trans-3-[(E)-3-hidroxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de t-butilo, 0,75 g de 3-cloropropina y 10 ml de DMF anhidro, se añadieron 88 mg de hidruro sódico (dispersión al 60% en aceite mineral) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió 1 mol/L de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción y se extrajo la mezcla con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con salmuera saturada, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, a continuación, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,46 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-(2-propiniloxiimino)-1-propenil]ciclopropano carboxilato de t-butilo:



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,69 (1H, s), 5,40 (1H, d), 4,67 (2H, d), 2,46 (1H, t), 2,16 (1H, dd), 1,92 (3H, d), 1,53 (1H, d), 1,46 (9H, s), 1,28 (3H, s), 1,16 (3H, s).

### Ejemplo de producción de referencia 14

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una mezcla de 0,46 g de (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-(2-propiniloxiimino)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de t-butilo, una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico y 10 ml de tolueno durante 3,5 horas a reflujo. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y después se concentró la mezcla a presión reducida. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para obtener 0,35 g de ácido (1R)-trans-2,2-dimetil-3-[(E)-2-metil-3-(2-propiniloxiimino)-1-propenil]ciclopropanocarboxílico:



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,69 (1H, s), 5,42 (1H, d), 4,68 (2H, d), 2,47 (1H, t), 2,28 (1H, dd), 1,93 (3H, d), 1,62 (1H, d), 1,35 (3H, s), 1,20 (3H, s).

A continuación, se describen ejemplos de formulación. Las partes son en peso.

### Ejemplo de formulación 1

Se añaden a una solución de 20 partes de cualquiera de los compuestos de la presente invención (1) a (6), en 65 partes de xileno, 15 partes de Sorpol 3005X (marca registrada de Toho Chemical Industry Co. LTD) y se combina a fondo la mezcla con agitación para obtener un concentrado emulsionable.

### Ejemplo de formulación 2

A 40 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) se añaden 5 partes de Sorpol 3005X y se combina a fondo la mezcla con agitación. Se añaden a la mezcla 32 partes de Carplex #80 (sílice hidratada sintética, marca registrada de Shionogi & Co., Ltd.) y 23 partes de tierra de diatomeas de 300 mallas y se combina a fondo la mezcla con una mezcladora de zumos para obtener un polvo humectable.

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de formulación 3

Se pulverizó a fondo una mezcla de 1,5 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6), 1 parte de Tokusil GUN (sílice hidratada sintética, fabricado por Takuyama Corp.), 2 partes de Reax 85A (ligninsulfonato sódico, fabricado por West vacochemicals), 30 partes de Bentonita Fuji (Bentonita, fabricado por Hojun Co.) y 65,5 partes de arcilla Shokozan A (arcilla de caolín, fabricado por Shokozan Kogyosho Co.). Se añade a la mezcla resultante agua y se amasa la mezcla, se granula con un granulador de pistón y se seca para obtener un granulado al 1,5%.

### 10 Ejemplo de formulación 4

Se añade una mezcla de 10 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6), 10 partes de fenilxililietano y 0,5 partes de Sumidur L-75 (diisocianato de toluileno fabricado por Sumika Bayer Urethane Co. Ltd.) a 20 partes de solución acuosa al 10% de goma arábiga y se agita con una homomezcladora para obtener una emulsión que tiene un diámetro de partícula medio de 20  $\mu\text{m}$ . Se añaden a esto 2 partes de etilen glicol y se agita durante 24 horas sobre un baño de agua a 60°C para obtener una suspensión espesa de microcápsula. Por otra parte, se dispersan 0,2 partes de goma de xantana y 1,0 parte de Veegum R (silicato de magnesio y aluminio fabricado por Sanyo Chemical Co., Ltd.) en 56,3 partes de agua de intercambio iónico para obtener una solución espesante. El mezclado de 42,5 partes de la suspensión espesa de microcápsulas anterior y 57,5 partes de la solución espesante proporciona una formulación microencapsulada.

### Ejemplo de formulación 5

Se añade una mezcla de 10 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) y 10 partes de fenilxililietano a 20 partes de una solución acuosa al 10% de polietilen glicol, y se agita la mezcla con una homogeneizadora para obtener una emulsión que tiene un diámetro de partícula medio de 3  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, se dispersan 0,2 partes de goma de xantana y 1,0 partes de Veegum R (silicato de magnesio y aluminio fabricado por Sanyo Chemical Co., Ltd.) en 58,8 partes de agua de intercambio iónico para dar una solución espesante. El mezclado de 40 partes de esta emulsión y 60 partes de solución espesante proporciona una formulación fluible.

### Ejemplo de formulación 6

Se agita una mezcla de 5 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6), 3 partes de Carplex, #80 (polvo fino de dióxido de silicio hidratado sintético, marca comercial Shionogi & Co. Ltd.), 0,3 partes de PAP (mezcla de monofosfato de isopropilo y difosfato de isopropilo) y 91,7 partes de talco de 300 mallas con una mezcladora de zumos para obtener un polvo.

### 40 Ejemplo de formulación 7

Se mezcla una solución de 0,1 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) en 10 partes de diclorometano con 89,9 partes de queroseno desodorizado para obtener una solución oleosa.

### Ejemplo de formulación 8

Se carga una solución de 1 parte de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6), 5 partes de diclorometano y 34 partes de queroseno desodorizado en un contenedor de aerosol. Se aplica una válvula al contenedor y se cargan 60 partes de propelente (gas petróleo licuado) a presión a través de la válvula para obtener un aerosol oleoso.

### Ejemplo de formulación 9

Se carga una solución de 0,6 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6), 5 partes de xileno, 3,4 partes de queroseno desodorizado y 1 parte de Atmos 300 (emulsionante, marca comercial de Atlas Chemical Co.) y 50 partes de agua en un contenedor de aerosol. Se aplica la válvula al contenedor y se cargan 40 partes de propelente (gas petróleo licuado) a presión a través de la válvula para obtener una aerosol acuoso.

### Ejemplo de formulación 10

Se mezcla uniformemente una solución de 0,3 g de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) en 20 ml de acetona con 99,7 g de un material de base para arrollamiento de mosquitos (mezcla de polvo Tabu, orujo de peltre y serrín en una proporción de 4:3:3). Se añaden a la mezcla 100 ml de agua y se amasa a fondo la mezcla resultante, a continuación se moldea y se seca para obtener un arrollamiento para mosquitos.

## ES 2 344 161 T3

### Ejemplo de formulación 11

Se preparar una solución añadiendo acetona a 0,8 g de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) y 0,4 g de butóxido de piperonilo y ajustando a 10 ml. Se añade un material de base (una placa de fibras compactadas de una mezcla de pulpa y borra de algodón: 2,5 cm x 1,5 cm, 0,3 cm, de grosor) uniformemente impregnado con 0,5 ml de la solución anterior para obtener una esterilla para mosquitos para calentamiento eléctrico.

### Ejemplo de formulación 12

Se carga una solución de 3 partes de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) en 97 partes de queroseno desodorizado en un contenedor hecho de policlororuro de vinilo. Se inserta en el contenedor una mecha de absorción hecha de polvo inorgánico solidificado con un aglutinante y después se calcina, pudiéndose calentar la porción superior con un calentador para obtener una parte de un dispositivo de fumigación por calentamiento eléctrico de tipo mecha de absorción.

### Ejemplo de formulación 13

Se impregna una plancha cerámica porosa (4,0 cm x 4,0 cm, 1,2 cm de grosor) con una solución de 100 mg de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) en una cantidad apropiada de acetona para obtener un fumigante para calentamiento.

### Ejemplo de formulación 14

Se aplica uniformemente una solución de 100  $\mu\text{g}$  de cualquiera de los compuestos de la invención (1) a (6) en una cantidad apropiada de acetona sobre una tira de papel de filtro (2,0 cm, 0,3 mm de grosor). A continuación, se vaporiza acetona para obtener un agente volátil para su uso a temperatura ambiente.

A continuación, los ejemplos de ensayo demostrarán como el compuesto de la invención es útil como ingrediente activo para los agentes de control de plagas.

### Ejemplo de ensayo 1

Se diluyó la formulación del compuesto de muestra obtenido en el ejemplo de formulación 7 con diclorometano/queroseno desodorizado = 1/9 solución mixta de manera que la concentración del ingrediente activo fuera 0,025% para preparar una solución de ensayo.

Se soltaron diez moscas comunes adultas (5 macho y 5 hembra) y se dejaron desarrollar en un vaso de polietileno (diámetro del fondo 10,6 cm), tapándolo después con una gasa de nylon de 16 mallas. Se colocó el vaso de polietileno en el fondo de una cámara de ensayo (46 cm x 46 cm, altura 70 cm). A una altura de 30 cm por encima de la superficie superior del vaso de polietileno, se pulverizaron 0,5 ml de la solución de ensayo utilizando una pistola de pulverizado a una presión de rociado de 0,9  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Inmediatamente después del rociado, se extrajo el vaso del contenedor de ensayo y dos minutos después, se hizo el recuento del número de insectos eliminados (se repitió dos veces).

Como resultado, en los tratamientos con los compuestos de la invención (1), (2), (3), (4), (5) y (6), la relación de eliminación de insectos de muestra fue 70% o más (repetido dos veces).

### Ejemplo de ensayo 2

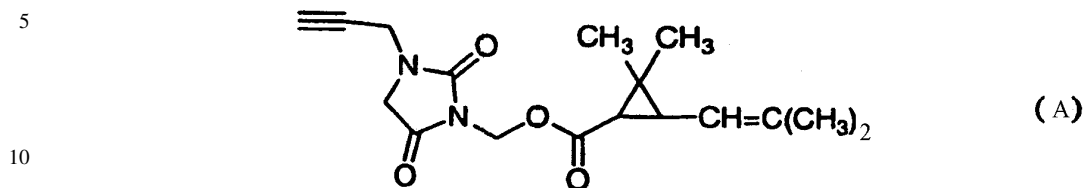
Se diluyó la formulación del compuesto de ensayo obtenido en el ejemplo de formulación 7 con diclorometano/queroseno desodorizado = 1/9 solución mixta de manera que la concentración del ingrediente activo fue 0,00625%, para preparar una solución de ensayo.

Se soltaron diez moscas comunes adultas (4 ó 5 macho y 4 ó 5 hembra) en una cámara de vidrio cúbica (70 cm cada lado) y se pulverizaron 0,7 ml de la solución de ensayo a través de una pequeña ventana en el lateral de la cámara utilizando una pistola de pulverizado a una presión de rociado de 0,9  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Al cabo de 10 minutos tras el pulverizado se hizo el recuento de los insectos eliminados (se repitió dos veces).

Como resultado, en el tratamiento con el compuesto de la invención (1) el índice de eliminación de los insectos de muestra fue 100% (se repitió dos veces).

## ES 2 344 161 T3

Tal como se ha descrito, se llevó a cabo un ensayo utilizando como control (1R)-trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropano carboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolidin-1-ilmetilo:



15 (en adelante denominado compuesto comparativo (A) descrito en USP N° 4176189 como compuesto de la invención (7), en lugar del compuesto de la invención (1).

20 Como resultado, en el tratamiento con el compuesto comparativo (A), el índice de eliminación de los insectos de muestra fue 42% (repetido dos veces).

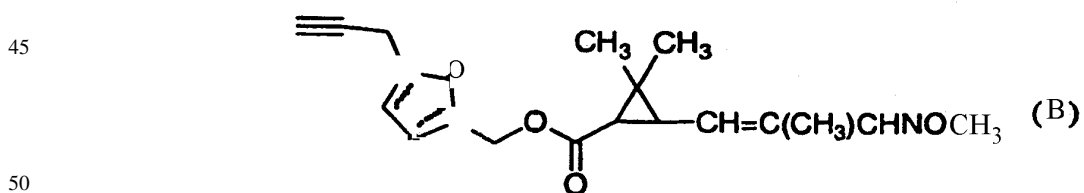
### Ejemplo de ensayo 3

25 Se diluyó la formulación del compuesto de muestra obtenido en la formulación del ejemplo 7 con diclorometano/queroseno desodorizado = 1/9 solución mixta de manera que la concentración del ingrediente activo fuera 0,00625%, para preparar una solución medicinal de ensayo.

30 Se colocó un contenedor (8,75 cm de diámetro, 7,5 cm de altura, fondo cubierto con una red de hierro de 16 mallas y pared interior pintada con mantequilla para impedir el escape de los insectos) que tenía 10 cucarachas rubias (5 macho y 5 hembras, *Blattella germanica*), en el fondo de una cámara de ensayo (46 cm x 46 cm, altura 70 cm). A partir de una altura de 60 cm por encima de la superficie superior del contenedor, se pulverizaron 1,5 ml de la solución de ensayo utilizando una pistola pulverizadora a una presión de rociado de 0,4 kg/cm<sup>2</sup>. Al cabo de 30 segundos, se sacaron las cucarachas rubias y se colocaron en un vaso de plástico limpio que tenía 8,2 cm de diámetro. Se cubrió el vaso con una tapa que tenía agujeros. 1 minuto después del rociado, se hizo el recuento del número de insectos eliminados (se repitió dos veces).

35 Como resultado, en el tratamiento con el compuesto de la invención (1) el índice de eliminación de los insectos de muestra fue 100% (se repitió dos veces).

40 Se llevó a cabo el mismo ensayo utilizando como control (1R)-trans-3-[(E)-3-metoxiimino-2-metil-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 5-(2-propinil)furan-2-ilmetilo:



55 (en adelante denominado compuesto comparativo (B)), descrito en JPA S51-125739 como compuesto de la invención (9), en lugar de compuesto de la invención (1).

Como resultado, en el tratamiento con el compuesto comparativo (B), el índice de eliminación de los insectos de muestra fue 0% (se repitió dos veces).

### Aplicación industrial

60 El compuesto de la invención es útil como ingrediente activo para un agente de control de plagas.

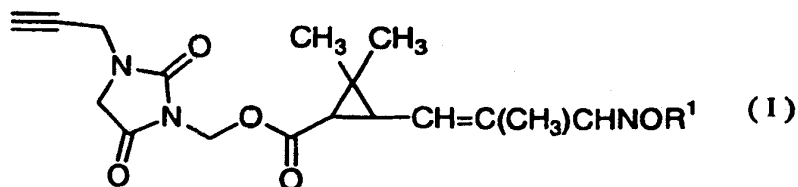
65

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto éster representado por la fórmula (I):

5

10



15

en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo de C1-C3, un grupo 2-propenilo o un grupo 2-propinilo.

2. El compuesto éster según la reivindicación 1 en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C1-C3.

20

3. Un agente para el control de plagas que comprende un compuesto éster según la reivindicación 1 ó 2, como ingrediente activo.

25

4. Un método para controlar plagas que comprende una cantidad efectiva de un compuesto éster según la reivindicación 1 ó 2 sobre la plaga o el lugar en el que habita la plaga.

5. Uso de un compuesto éster según la reivindicación 1 ó 2, como ingrediente activo o un agente para el control de plagas.

30

35

40

45

50

55

60

65