



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 984**

51 Int. Cl.:  
**C07C 255/31** (2006.01)  
**A01N 53/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02804656 .3**  
86 Fecha de presentación : **20.11.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1462441**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

54 Título: **Ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico y agentes luchadores contra los parásitos que contienen estos ésteres.**

30 Prioridad: **11.12.2001 JP 2001-376907**  
**09.08.2002 JP 2002-232745**

73 Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited**  
**27-1, Shinkawa 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2007**

72 Inventor/es: **Mori, Tatsuya**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico y agentes luchadores contra los parásitos que contienen estos ésteres.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se relaciona con un nuevo éster de ácido ciclopropanocarboxílico y con sus usos.

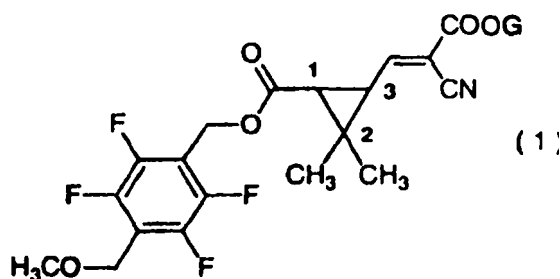
**Técnica anterior**

10 Como partes ácidas de compuestos piretroides naturales, se conocen dos ácidos, uno cuyo sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es el 2-metil-1-propanilo y otro cuyo sustituyente es el 2-metil-3-metoxi-3-oxo-1-propenilo. Los compuestos piretroides sintéticos, en los que el metilo en la posición 2 sobre el 2-metil-3-metoxi-3-oxo-1-propenilo está substituido por un átomo de halógeno, están descritos en la publicación de patente EE.UU. 4.939.172, en la publicación de patente GB 2.268.740 y similares. Sin embargo, la actividad controladora de plagas de estos compuestos es a veces breve y se desea entonces desarrollar compuestos que tengan suficiente actividad para controlar plagas.

**Descripción de la invención**

20 El presente inventor ha estudiado con la mayor seriedad para buscar un compuesto que tenga una excelente actividad controladora de plagas y vio que los ésteres de ácidos ciclopropanocarboxílicos sustituidos en la posición 3 del anillo de ciclopropano con 2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenilo representados por la siguiente fórmula (1) tienen un excelente efecto de control de plagas para completar la presente invención.

25 La presente invención proporciona 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclo-propanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluoro-bencilo (al que en adelante se hará referencia como el presente compuesto), representado por la fórmula (1):



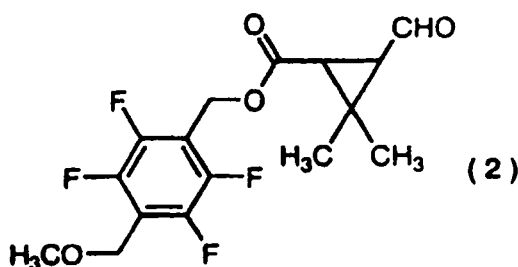
45 donde G representa alquilo C1-C4 o alquenilo C3-C4; más aún, una composición pesticida que contiene el presente compuesto como un ingrediente efectivo y un método de control de plagas consistente en aplicar una cantidad efectiva del presente compuesto a plagas o al hábitat de las plagas.

En la presente invención, el alquilo C1-C4 representado por G incluye, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo y 1,1-dimetiletilo; el alquenilo C3-C4 incluye, por ejemplo, alilo.

50 Las realizaciones para la presente invención incluyen, por ejemplo, el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans* en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* y la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans* en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* con una proporción del 90% o más en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans* con una proporción del 90% o más en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* y la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración *trans*, con una proporción del 90% o más en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* con una proporción del 80% o más en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans* con una proporción del 80% o más en la fórmula (1); el compuesto en el que la configuración absoluta en la posición 1 del anillo de ciclopropano es la configuración *R* y la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans*, con una proporción del 80% o más en la fórmula (1).

## ES 2 276 984 T3

El presente compuesto puede ser producido, por ejemplo, haciendo que reaccione 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo, representado por la fórmula (2):



con un éster de ácido cianoacético representado por la fórmula (3):



donde G tiene el mismo significado que el definido anteriormente.

La reacción es normalmente llevada a cabo en un solvente, en presencia de una sal de ácido carboxílico.

El solvente utilizado en la reacción incluye, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares.

La sal de ácido carboxílico utilizada en la reacción incluye, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido carboxílico, tales como acetato de sodio, acetato de potasio, benzoato de sodio y similares, y sales de amonio de ácido carboxílico, tales como acetato de amonio y similares.

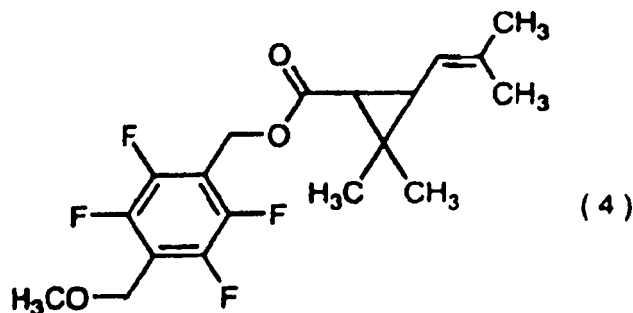
En base a 1 mol del compuesto dado por la fórmula (2), normalmente se usan de 1 a 3 moles del éster de ácido cianoacético dado por la fórmula (3) y de 0,1 a 2 moles de la base.

La temperatura de reacción para la reacción está normalmente dentro de un rango de desde la temperatura ambiente hasta 150°C y el tiempo de reacción está normalmente en un rango de desde 10 minutos hasta 24 horas.

La reacción puede ser llevada a cabo eliminando el agua generada por la reacción, por ejemplo en condiciones de deshidratación azeotrópica.

Tras completarse la reacción, el presente compuesto puede ser obtenido por un procedimiento de elaboración tal como vertido de la mezcla de reacción en agua, extracción con un solvente orgánico y concentración de la capa orgánica y, si es necesario, un procedimiento de purificación tal como cromatografía y similares. El isómero del presente compuesto originado de los sustituyentes sobre el anillo de ciclopropano puede ser producido usando el correspondiente isómero del compuesto dado por la fórmula (2) y, si es necesario, un procedimiento de purificación tal como cromatografía y similares.

El compuesto dado por la fórmula (2) puede ser producido, por ejemplo, haciendo que reaccione 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo, representado por la fórmula (4):



con ozono (ozonolisis) o que reacciones con tetraóxido de osmio-metaperyodato de potasio.

## ES 2 276 984 T3

El compuesto dado por la fórmula (4) está descrito, por ejemplo, en la publicación de patente EP 1004569A1 y puede ser producido por el método aquí descrito.

Como plagas que pueden ser controladas por el presente compuesto, se mencionan, por ejemplo, artrópodos, tales como insectos, ácaros y similares, ejemplos específicos de los cuales son los siguientes:

### Lepidoptera

Pyrallidae, tales como *Chilo suppressalis* (perforador del tallo del arroz), *Cnaphalocrocis medinalis* (enrollador de la hoja del arroz) y *Plodia interpunctella* (mariposa India de la harina); Noctuidae, tales como *Spodoptera litura* (oruga podadora del tabaco), *Pseudaletia separata* (oruga soldado del arroz) y *Mamestra brassicae* (oruga soldado de la col); Pieridae, tales como *Pieris rapae crucivora* (oruga de la col común); Tortricidae, tales como *Adoxophyes* spp.; Carposinidae; Lyonetiidae; Lymantriidae; Plusiinae; *Agrotis* spp., tal como *Agrotis segetum* (oruga podadora del nabo) y *Agrotis ipsilon* (oruga podadora negra); *Helicoverpa* spp.; *Heliotis* spp.; *Plutella xylostella* (mariposa de dorso de diamante); *Paranara gut-tata* (saltador del arroz); *Tinea pellionella* (polilla de la ropa constructora de capullo); *Tineola bisselliella* (polilla de la ropa tejedora de red); etc.

### Diptera

*Culex* spp, tal como *Culex pipiens pallens* (mosquito común) y *Culex tritaeniorhynchus*; *Aedes* spp., tales como *Aedes aegypti* y *Aedes albopictus*; *Anopheles* spp., tales como *Anopheles sinensis*; Chironomidae (moscas); Muscidae, tales como *Musca domestica* (mosca doméstica), *Muscina stabulans* (falsa mosca de los establos) y *Fannia canicularis* (pequeña mosca doméstica); Calliphoridae; Sarcophagidae; Anthomyiidae, tales como *Delia platura* (gusano del trigo de siembra) y *Delia antiqua* (gusano de la cebolla); Tephritidae (moscas de la fruta); Drosophilidae; Psychodidae (moscas mariposa); Phoridae; Tabanidae; Simuliidae (moscas negras); Stomoxyidae; Ceratopogonidae (moscas picadoras); etc.

### Dictyoptera

*Blatella germanica* (cucaracha Alemana), *Periplaneta fuliginosa* (cucaracha marrón ahumada), *Periplaneta americana* (cucaracha Americana), *Periplaneta brunnea* (cucaracha marrón), *Blatta orientalis* (cucaracha oriental), etc.

### Himenoptera

Formicidae (hormigas); Vespidae (avispones); Bethyidae; Tenthredinidae (moscas sierra), tales como *Athalis rosae ruficornis* (mosca sierra de la col); etc.

### Siphonaptera

*Ctenocephalides canis* (pulga del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Pulex irritans*, etc.

### Anoplura

*Pediculus humanus humanus* (piojo del cuerpo), *Phthirus pubis* (ladilla), *Pediculus capitis* (piojo de la cabeza), *Pediculus corporis*, etc.

### Isoptera

*Reticulitermes speratus*, *Coptotermes formosanus*, etc.

### Hemiptera

Delphacidae (saltadores de plantas), tales como *Laodelphax striatellus* (pequeño saltador de plantas marrón), *Nilaparvata lugens* (saltador de plantas marrón) y *Sogatella furcifera* (saltador de plantas del arroz de dorso blanco); saltadores de hojas, tales como *Nephotettix cincticeps*, *Nephotettix virescens*; Aphididae (áfidos); chinches de las plantas; Aleyrodidae (moscas blancas); "scales"; Tingidae (chinches de encajes); Psyllidae; etc.

### Coleoptera (escarabajos)

*Attagenus unicolor japonicus* (escarabajo negro de las alfombras) y *Authrenus verbasci* (escarabajo de las alfombras variado); gusanos de las raíces del maíz, tales como *Diabrotica virgifera* (gusano de la raíz del maíz occidental) y *Diabrotica undecimpunctata howardi* (gusano de la raíz del maíz sureño); Scarabaeidae, tales como *Anomala cuprea* (excoriador cobrizo) *Anomala rufocuprea* (escarabajo de la soja); gorgojos, tales como *Stiphilus zeamais* (gorgojo del maíz), *Lissorhoptrus oryzophilus* (gorgojo del agua del arroz), gorgojo pelota y *Callosobruchus chinensis* (gorgojo de la judía adzuki); Tenebrionidae (escarabajos oscurecedores), tales como *Tenebrio molitor* (gusano de la harina amarillo) y *Tribolium castaneum* (escarabajo rojo de la harina); Chrysomelidae (escarabajos de las hojas), tales como *Oulema oryzae* (escarabajo de las hojas del arroz), *Phyllotreta striolata* (escarabajo pulga rayado) y *Aulacophora femoralis* (escarabajo de las hojas de la calabaza); Anobiidae; *Epilachna* spp., tal como *Epilachna vigintioctopunctata*

(mariquita de veintiocho puntos); Lyctidae (carcomas de polvo de salvadera); Bostrychidae (falsas carcomas de polvo de salvadera); Cerambycidae; *Paederus fuscipes* (escarabajo de la ropa); etc.

#### *Thysanoptera*

*Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis* ("thrips" de las flores occidentales), *Thrips hawaiiensis* ("thrips" de las flores), etc.

#### *Orthoptera*

Gryllotalpidae (grillos topo), Acrididae (saltamontes), etc.

#### *Acarina*

Dermanyssidae, tales como *Dermatophagoides farinae* (ácaro del polvo doméstico Americano) y *Dermatophagoides pteronyssinus*; Acaridae, tales como *Tyrophagus putrescentiae* (ácaro del moho) y *Aleuroglyphus ovatus*; Glycyphagidae, tales como *Glycyphagus privatus*, *Glycyphagus domesticus* y *Glycyphagus destructor*; Cheyletidae, tales como *Chelacaropsis malaccensis* y *Cheyletus fortis*; Tarsonemidae; *Chortoglyphus spp.*; *Haplochthonius spp.*; Tetranychidae, tales como *Tetranychus urticae* (ácaro araña carmín), *Tetranychus kanzawai* (ácaro araña de Kanzawa), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos) y *Panonychus ulmi* (ácaro rojo Europeo); Ixodidae, tales como *Haemaphysalis longiconis*; etc.

La composición pesticida de la presente invención puede ser el propio presente compuesto, pero se trata normalmente de las formulaciones que soportan el presente compuesto sobre soportes.

Los ejemplos de las formulaciones incluyen soluciones oleosas, concentrados emulsionables, polvos humectables, formulaciones fluidas (v.g., suspensión acuosa, emulsión acuosa), polvos, gránulos, aerosoles, formulaciones volátiles por calentamiento (v.g., serpentines para mosquitos, felpas para mosquitos para calentamiento eléctrico, formulaciones volátiles con mecha absorbente para calentamiento), productos fumigantes con calentamiento (v.g., productos fumigantes de tipo autocombustible, productos fumigantes de placa cerámica porosa), formulaciones volátiles sin calentamiento (v.g., formulaciones volátiles de resinas, formulaciones volátiles de papel impregnado), formulaciones de humo (v.g., nebulización), formulaciones ULV y cebos envenenados.

Los métodos de formulación son, por ejemplo, como sigue:

(1) Un método para preparar la composición de mezcla uniforme añadiendo el presente compuesto a un soporte líquido y/o un soporte gaseoso, eventualmente con agentes auxiliares para formulación, tales como surfactantes y similares, y mezclando.

(2) Un método para preparar la composición de mezcla añadiendo el presente compuesto a un soporte sólido en polvo, eventualmente con agentes auxiliares para formulación, tales como surfactantes y similares, y mezclando.

(3) Un método de impregnación de un material base moldeado, o de adición del presente compuesto a un vehículo sólido en polvo, eventualmente con agentes auxiliares para formulación, tales como surfactantes y similares, mezcla y moldeo.

El contenido del presente compuesto depende del tipo de formulaciones, pero estas formulaciones normalmente contienen de un 0,001 a un 95% en peso del presente compuesto.

Como ejemplos del soporte para uso en la formulación, se incluyen soportes sólidos tales como arcillas (v.g., arcilla de caolín, tierra de diatomeas, óxido de silicio hidratado sintético, bentonita, arcilla Fubasami, arcilla ácida), talco y similares, cerámica, otros minerales inorgánicos (v.g., sericita, cuarzo, azufre, carbón activo, carbonato de calcio, óxido de silicio hidratado, montmorillonita) y fertilizantes químicos (v.g., sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea, cloruro de amonio); soportes líquidos, tales como agua, alcoholes (v.g., metanol, etanol), cetonas (v.g., acetona, metiletilcetona), hidrocarburos aromáticos (v.g., benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metilnaftaleno, fenilxilitano), hidrocarburos alifáticos (v.g., hexano, ciclohexano, queroseno, gasóleo), ésteres (acetato de etilo, acetato de butilo), nitrilos (v.g., acetonitrilo, isobutironitrilo), éteres (v.g., éter diisopropílico, dioxano), amidas ácidas (v.g., N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida), hidrocarburos halogenados (diclorometano, tricloroetano, tetracloruro de carbono), sulfóxido de dimetilo, aceites vegetales (v.g., aceite de soja, aceite de semilla de algodón), y soportes gaseosos, tales como gas flon, gas butano, LPG (gas de petróleo licuado), éter dimetílico y dióxido de carbono.

Como ejemplos del surfactante, se incluyen sulfatos de alquilo, sales de alquilsulfonato, sales de alquilarilsulfonato, alquil aril éteres, compuestos polioxietilénicos de alquil aril éteres, éteres de polietilenglicol, ésteres de alcoholes polihídricos y derivados de alcoholes de azúcares.

Como ejemplos de otros agentes auxiliares para formulación, se incluyen agentes adherentes, agentes dispersantes y estabilizadores, típicamente caseína, gelatina, polisacáridos (v.g., almidón, goma arábiga, derivados de celulosa,

ácido algínico), derivados de lignina, bentonita y polímeros hidrosolubles sintéticos (v.g., alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona), ácido poliacrílico, BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) y BHA (mezcla de 2-terc-butil-4-metoxifenol y 3-terc-butil-4-metoxifenol).

5 Un ejemplo del material base sólido del serpentín para mosquitos es una mezcla de polvo vegetal bruto, tal como polvo de madera y fibra de Pyrethrum, y un agente ligante, como polvo de Tabu (polvo de *Machilus thunbergii*), almidón o gluten.

10 Un ejemplo del material base moldeado de la felpa para mosquitos para calentamiento eléctrico es una placa de fibrillas compactadas de borra de algodón o una mezcla de pulpa y borra de algodón.

15 El material base del producto fumigante de tipo autocombustible incluye, por ejemplo, agentes exotérmicos (v.g., nitratos, nitritos, sales de guanidina, clorato de potasio, nitrocelulosa, etilcelulosa, polvo de madera), agentes estimulantes pirolíticos (v.g., sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, dicromatos y cromatos), fuentes de oxígeno (v.g., nitrato de potasio), ayudas de combustión (v.g., melanina, almidón de trigo), rellenos para dar volumen (v.g., tierra de diatomeas) y agentes ligantes (v.g., cola sintética).

20 El material base del producto fumigante de tipo reacción química incluye, por ejemplo, agentes exotérmicos (v.g., sulfuros de metales alcalinos, polisulfuros, hidrógeno sulfuros y óxido de calcio), agentes catalíticos (v.g., sustancias carbonadas, carburo de hierro y arcilla activada), agentes espumantes orgánicos (v.g., azodicarbonamida, benceno-sulfonilhidrazida, dinitrosopentametilentetramina, poliestireno y poliuretano) y rellenos (v.g., fibras naturales o sintéticas).

25 Como ejemplos del material base de la formulación no volátil sin calentamiento, se incluyen resinas termoplásticas y papel (v.g., papel de filtro, papel Japonés).

30 El material base del cebo envenenado incluye componentes de cebo (v.g., polvo de cereales, aceite vegetal, azúcar, celulosa cristalina), antioxidantes (v.g., dibutilhidroxitolueno, ácido nordihidroguayarático), conservantes (v.g., ácido deshidroacético), sustancias para evitar la ingestión errónea por niños y animales domésticos (v.g., polvo de pimienta roja), sabores atrayentes de plagas (v.g., sabor a queso, sabor a cebolla, aceite de cacahuete).

El método para controlar plagas de la presente invención es normalmente llevado a cabo aplicando la composición pesticida de la presente invención a las plagas o a un lugar en el que habitan las plagas.

35 Los métodos de aplicación de la composición pesticida de la presente invención, son, por ejemplo, como se indica a continuación. Los métodos son adecuadamente seleccionados según el tipo de la composición pesticida o los sitios de aplicación.

40 (1) Un método de aplicación de la formulación tal cual a plagas o a un lugar en el que habitan las plagas.

(2) Un método de dilución de la formulación con un solvente, tal como agua, y aplicación después de la misma a plagas o a un sitio en el que habitan las plagas.

45 (3) Un método de vaporización del presente compuesto en un lugar en el que habitan las plagas con la formulación en condiciones de temperatura normal o con calentamiento.

En el caso de (2), la concentración de la dilución es normalmente de 0,1 a 10.000 ppm.

50 Se puede determinar apropiadamente la dosificación del presente compuesto por un tipo de formulación, un tiempo de aplicación, un lugar de aplicación, un método de aplicación, una especie de plaga, un nivel de daño, etc., en cada caso. En caso de tratar un plano, está normalmente en el rango de 1 a 10.000 mg por 1 m<sup>2</sup> del área de aplicación y en caso de tratar un espacio, está normalmente en un rango de 0,1 a 5.000 mg por 1 m<sup>3</sup> de espacio de aplicación.

55 La composición pesticida de la presente invención puede ser usada por uso combinado o uso simultáneo con otros insecticidas, nematocidas, agentes controladores de plagas de suelos, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, repelentes, sinergistas, fertilizantes o acondicionadores del suelo en condiciones de premezcla o en condiciones sin mezcla.

60 Como ejemplos de los ingredientes activos del insecticida y del acaricida, se incluyen compuestos organofosforados, tales como fenitrotión, fentión, diazinón, clorpirifós, acefato, metidatión, disulfotón, DDVP, sulprofós, cianofós, dioxabenzofós, dimetoato, fentoato, malatión, triclorfón, azinfós-metilo, monocrotofos y etión; compuestos carbamato, tales como BPMC, benfuracarb, propoxur, carbosulfán, carbaril, metomil, etiofencarb, alcarb, oxamil y fenotiocarb; compuestos piretroides, tales como etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato, fenprotrina, cipermetrina, permetrina, cihalotrina, deltametrina, cicloprotrina, fluvalinato, bifentrina, éter 2-metil-2-(4-bromodifluorometoxifenil)propil-3-fenoxibencilico, tralometrina, silafluofeno, d-fenotrina, cifenotrina, d-resmetrina, acrinatrina, ciflutrina, teflutrina, transflutrina, tetrametrina, aletrina, praletrina, empenetrina imiprotrina, d-furametrina y 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 5-(2-propinil)furfurilo; derivados de nitroimidazolidina; derivados de N-cianoamidina, tales como N-ciano-N'-metil-N'-(6-cloro-3-piridilmetil)aceto-amidina; hidrocarburos clorados, tales como endosulfano, a-

BHC y 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol; compuestos de benzoilfenilurea, tales como clorflurazurón, teflubenzurón y flufenoxurón; fenilpirazol; metoxadiazón; bromopropilato; tetradifón; quinometionat; piridabén; fenpiroximato; diafentiurón; tebufenpirad; complejos de polinactinas, tales como tetranactina, dinactina y trinactina; pirimidifén; milbemectina; abamectina; ivermectina, y azadiractina.

Como ejemplos del repelente, se incluyen 3,4-caranodiol, N,N-dietil-m-toluamida, 2-(2-hidroxietyl)-1-piperidina-carboxilato de 1-metilpropilo, p-mentan-3,8-diol y aceites esenciales botánicos (v.g., aceite de hisopo).

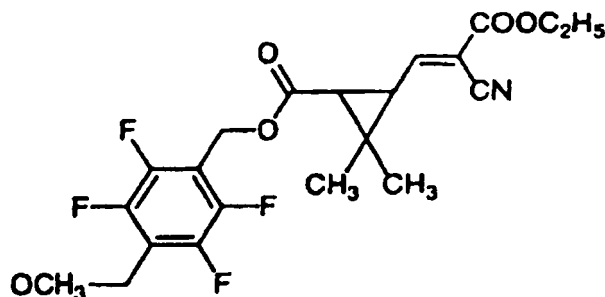
Como ejemplos del sinergista, se incluyen éter bis(2,3,3,3-tetracloropropílico) (S-421), N-(2-etilhexil)biciclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximida (MGK-264) y 5-[[2-(2-butoxi)etoxi]etil]-6-propil-1,3-benzodioxol (butóxido de piperonilo).

La presente invención es explicada mediante ejemplos de producción, ejemplos de formulación, ejemplos de ensayo, etc. y la presente invención no se restringe a estos ejemplos.

En primer lugar, se muestran los ejemplos de producción del presente compuesto.

#### Ejemplo de Producción 1

En 10 ml de benceno, se disolvieron 1,0 g de 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo producido según el Ejemplo de Producción de Referencia que se da más adelante y 0,32 g de cianoacetato de etilo, se añadieron 0,2 g de acetato de amonio a la mezcla y se agitó la mezcla durante 1 hora en condiciones de deshidratación azeotrópica con calentamiento. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. Se lavaron las capas orgánicas con agua y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio secuencialmente, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se concentraron a presión reducida. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,96 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-etoxi-3-oxo-1-propanil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (78%) (en adelante, se hará referencia a él como el Presente Compuesto 1).

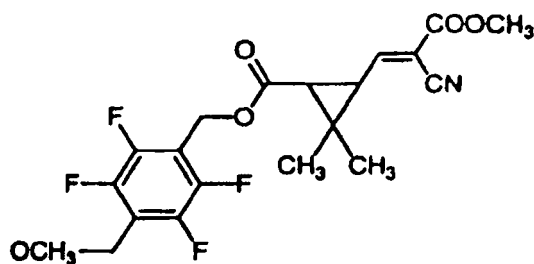


Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 1 son:

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,32 (s, 3H), 1,34 (t, 3H), 1,40 (s, 3H), 2,08 (d, 1H), 2,65 (dd, 1H), 3,42 (s, 3H), 4,29 (c, 2H), 4,59 (s, 2H), 5,27 (s, 2H), 7,27 (d, 1H).

#### Ejemplo de Producción 2

En 10 ml de benceno, se disolvieron 1,0 g de 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo producido según el Ejemplo de Producción de Referencia que se da a continuación y 0,28 g de cianoacetato de metilo, se añadieron 0,2 g de acetato de amonio a la mezcla y se agitó la mezcla durante 1 hora en condiciones de deshidratación azeotrópica con calentamiento. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. Se lavaron las capas orgánicas con agua y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 0,71 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-etoxi-3-oxo-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (59%) (en adelante, se hará referencia a él como el Presente Compuesto 2).

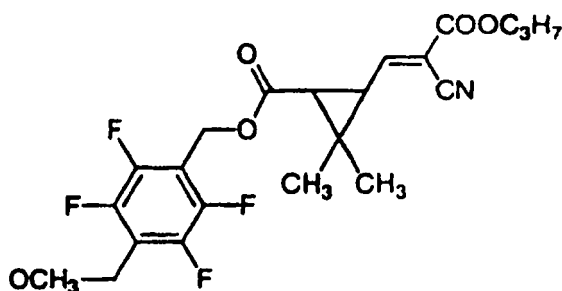


Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 2 son:

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,30 (s, 3H), 1,39 (s, 3H), 2,07 (d, 1H), 2,65 (dd, 1H), 3,40 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 4,58 (s, 2H), 5,27 (s, 2H), 7,27 (d, 1H).

#### Ejemplo de Producción 3

Mediante un método similar al Ejemplo de Producción 1, excepto por la utilización de 0,36 de ciano-acetato de propilo en lugar de 0,32 g de cianoacetato de etilo, se obtuvieron 0,59 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-propoxi-3-oxo-1-propanil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (al que en adelante se hará referencia como el Presente Compuesto 3).

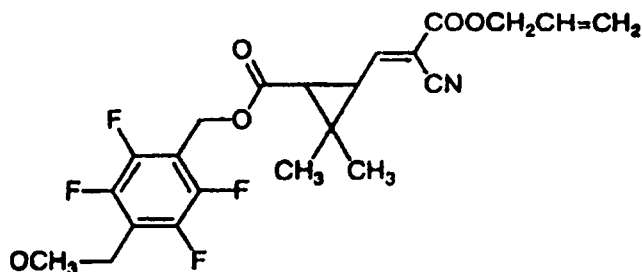


Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 3 son:

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 0,96 (t, 3H), 1,32 (s, 3H), 1,39 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 2,08 (d, 1H), 2,65 (dd, 1H), 3,39 (s, 3H), 4,20 (t, 2H), 4,59 (s, 2H), 5,27 (s, 2H), 7,26 (d, 1H).

#### Ejemplo de Producción 4

Mediante un método similar al Ejemplo de Producción 1, excepto por la utilización de 0,36 g de cianoacetato de alilo en lugar de 0,32 g de cianoacetato de etilo, se obtuvieron 0,88 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-aliloxi-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (al que en adelante se hará referencia como el Presente Compuesto 4).

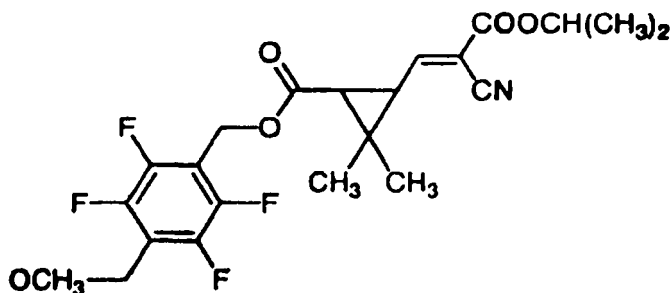


Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 4 son:

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,32 (s, 3H), 1,39 (s, 3H), 2,09 (d, 1H), 2,66 (dd, 1H), 3,40 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 4,73 (d, 2H), 5,28 (s, 2H), 5,32 (dd, 2H), 5,94 (m, 1H), 7,27 (d, 1H).

## Ejemplo de Producción 5

Mediante un método similar al Ejemplo de Producción 1, excepto por la utilización de 0,36 g de cianoacetato de isopropilo en lugar de 0,32 g de cianoacetato de etilo, se obtuvieron 1,08 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-isopropoxi-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (al que en adelante se hará referencia como el Presente Compuesto 5).

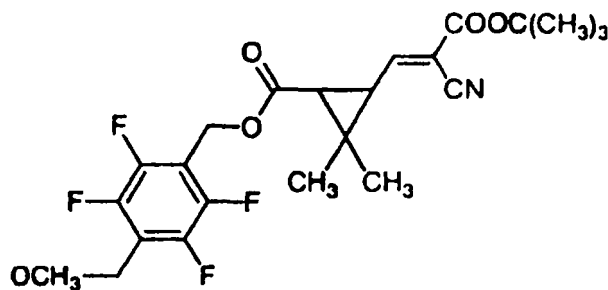


Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 5 son:

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1,30 (d, 6H), 1,32 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 2,12 (d, 1H), 2,65 (dd, 1H), 3,42 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 5,13 (m, 1H), 5,27 (s, 2H), 7,24 (d, 1H).

## Ejemplo de Producción 6

Mediante un método similar al Ejemplo de Producción 1, excepto por la utilización de 0,40 g de cianoacetato de t-butilo en lugar de 0,32 g de cianoacetato de etilo, se obtuvieron 1,15 g de 2,2-dimetil-3-((E)-2-ciano-3-t-butiloxi-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (al que en adelante se hará referencia como el Presente Compuesto 6).



Los datos de las propiedades físicas del Presente Compuesto 6 son:

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1,30 (s, 3H), 1,41 (s, 3H), 1,52 (s, 9H), 2,06 (d, 1H), 2,64 (dd, 1H), 3,43 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 5,27 (s, 2H), 7,23 (d, 1H).

A continuación, se muestra el ejemplo de producción del compuesto dado por la fórmula (2) como ejemplo de referencia.

## Ejemplo de Producción de Referencia

En 10 ml de tetrahidrofurano, se disolvieron 1,0 g de alcohol 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencílico y 0,42 g de cianoacetato de etilo, se añadieron 0,9 g de cloruro 3-(2-metil-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico (razón de estereoisómeros: (1R)-trans/(1R)-cis/(1S)-trans/(1S)-cis = 93,9/2,5/3,5/0,1) a la mezcla enfriando con hielo y se agitó la mezcla durante 8 horas a temperatura ambiente. Se vertió la mezcla de reacción en hielo-y-agua y se extrajo con 80 ml de acetato de etilo dos veces. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se concentraron a presión reducida. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 1,4 g de 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluoro-bencilo dado por la fórmula (4).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1,13 (s, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,38 (d, 1H), 1,69 (s amplio, 6H), 2,10 (dd, 1H), 3,40 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 4,87 (d, 1H), 5,24 (dd, 2H).

## ES 2 276 984 T3

En una mezcla de 25 ml de tetrahidrofurano y 150 ml de 1,4-dioxano, se disolvieron 15,4 g de 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo, se añadieron 1,0 g de tetraóxido de osmio y 24,0 g de metaperyodato de potasio disueltos en 50 ml de agua a la solución a temperatura ambiente y se agitó la mezcla durante 2 horas en condiciones de reflujo. Se vertió la mezcla de reacción en aproximadamente 200 ml de agua y se extrajo con 200 ml de acetato de etilo dos veces. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con una solución acuosa al 1% de tiosulfato de sodio, una solución acuosa saturada de hidrógeno carbonato de sodio y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio secuencialmente, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se concentraron a presión reducida. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 10,4 g de 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo, dado por la fórmula (2).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,30 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 2,47 (m, 2H), 3,41 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 5,26 (s, 2H), 9,59 (s, 1H).

A continuación, se muestran los ejemplos de formulación. “Partes” significa partes en peso.

### Ejemplo de Formulación 1

Se disuelven 20 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 en 65 partes de xileno. Se añaden 15 partes de Sorpol 3005X (marca registrada de Toho Chemical), se agita y se mezcla bien para obtener un concentrado emulsionable.

### Ejemplo de Formulación 2

Se añaden 5 partes de Sorpol 3005X a 40 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 y se mezcla bien. Se añaden 32 partes de Carplex #80 (sílice hidratada sintética, marca registrada de Shionogi & Co.) y 23 partes de tierra de diatomeas de 300 mallas y se mezcla bien con una mezcladora de zumos para obtener polvos humectables.

### Ejemplo de Formulación 3

Se añade una mezcla de 10 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6, 10 partes de fenilxililetano y 0,5 partes de Sumidur L-75 (diisocianato de tolueno fabricado por Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) a 20 partes de una solución acuosa al 10% de goma arábica y se agita con una homomezcladora para obtener una emulsión que tiene un diámetro medio de partícula de 20 μm. Se añaden 2 partes de etilenglicol y se agita durante 24 horas en un baño de agua a 60°C para obtener una suspensión de microcápsulas. Se prepara una solución de agente espesante dispersando 0,2 partes de goma xantano y 1,0 parte de Beagum R (silicato de aluminio y magnesio fabricado por Sanyo Chemical Co., Ltd.) en 56,3 partes de agua con intercambio de iones. Se mezclan 42,5 partes de la anterior suspensión de microcápsulas y 57,5 partes de la anterior solución de agente espesante para obtener una formulación microencapsulada.

### Ejemplo de Formulación 4

Se añade una mezcla de 10 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 y 10 partes de fenilxililetano a 20 partes de una solución acuosa al 10% de polietilenglicol y se agita con una homomezcladora para obtener una emulsión que tiene un diámetro medio de partícula de 3 μm. Se dispersan 0,2 partes de goma xantano y 1,0 parte de Beagum R (silicato de aluminio y magnesio fabricado por Sanyo Chemical Co., Ltd.) en 58,8 partes de agua con intercambio iónico para obtener una solución de agente espesante. Se mezclan 40 partes de la anterior emulsión y 60 partes de la anterior solución de agente espesante para obtener una formulación fluible.

### Ejemplo de Formulación 5

Se mezclan 5 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 con 3 partes de Carplex #80 (polvo fino de dióxido de silicio hidratado sintético, marca registrada de Shionogi & Co.), 0,3 partes de PAP (mezcla de fosfato de monoisopropilo y fosfato de diisopropilo) y 91,7 partes de talco de 300 mallas y se agita con una mezcladora de zumos para obtener polvos.

### Ejemplo de Formulación 6

Se disuelve 0,1 parte de los Presentes Compuestos 1 a 6 en 5 partes de diclorometano y se mezclan con 94,9 partes de queroseno desodorizado para obtener una solución oleosa.

### Ejemplo de Formulación 7

Se llena un recipiente aerosol con la solución obtenida disolviendo 1 parte de los Presentes Compuestos 1 a 6 con 5 partes de diclorometano y 34 partes de queroseno desodorizado. Se equipa entonces el recipiente con una válvula y se cargan 60 partes de propulsor (gas de petróleo licuado) a través de la válvula en el recipiente aerosol bajo presión para obtener un aerosol basado en aceite.

## ES 2 276 984 T3

### Ejemplo de Formulación 8

- Se llena un recipiente aerosol con 50 partes de agua y una mezcla de 0,6 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6, 5 partes de xileno, 3,4 partes de queroseno desodorizado y 1 parte de Atmos 300 (emulsor, marca registrada de Atlas Chemical Co.). Se equipa entonces el recipiente aerosol con una válvula y se cargan 40 partes de propulsor (gas de petróleo licuado) a través de la válvula en el recipiente aerosol bajo presión para obtener un aerosol basado en agua.

### Ejemplo de Formulación 9

- Se mezcla homogéneamente una solución preparada disolviendo 0,3 g de los Presentes Compuestos 1 a 6 en 20 ml de acetona con 99,7 g de un soporte para un serpentín para mosquitos (mezcla de polvo Tabu, fibra de Pyrethrum y polvo de madera en una proporción de 4:3:3). Después de añadir 100 ml de agua, se amasa bien la mezcla, se moldea y se seca para obtener un serpentín para mosquitos.

### 15 Ejemplo de Formulación 10

- Se preparan 10 ml de solución disolviendo 0,8 g de los Presentes Compuestos 1 a 6 y 0,4 g de butóxido de piperonilo en acetona. Se impregnan 0,5 ml de la solución obtenida con un material base (una placa de fibrillas compactadas de una mezcla de pulpa y borra de algodón: 2,5 cm x 1,5 cm x 0,3 cm de espesor) homogéneamente para obtener una felpa para mosquitos.

### Ejemplo de Formulación 11

- Se disuelven 3 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 en 97 partes de queroseno desodorizado. Se carga la solución obtenida en un recipiente de cloruro de polivinilo. Se inserta en el recipiente una mecha absorbente porosa que es un polvo inorgánico solidificado con un ligante y calcinado después, la parte superior de cuya mecha puede ser calentada con un calentador, para obtener una parte de un dispositivo de fumigación de calentamiento eléctrico.

### Ejemplo de Formulación 12

- Se impregna una solución preparada disolviendo 100 mg de los Presentes Compuestos 1 a 6 en una cantidad apropiada de acetona con una placa cerámica porosa (4,0 cm x 4,0 cm x 1,2 cm de espesor) para obtener un producto fumigante para calentamiento.

### 35 Ejemplo de Formulación 13

- Se aplica una solución preparada disolviendo 100 mg de los Presentes Compuestos 1 a 6 en una cantidad apropiada de acetona sobre papel de filtro (2,0 cm x 2,0 cm x 0,3 mm de espesor) y se evapora la acetona, para obtener un agente volátil para uso a temperatura ambiente.

### Ejemplo de Formulación 14

- Se impregna una solución en acetona de los Presentes Compuestos 1 a 6 con una lámina de ensayo a razón de 1 g del presente compuesto por 1 m<sup>2</sup> y se evapora la acetona para obtener una lámina acaricida.

A continuación, el siguiente ejemplo de ensayo muestra que el presente compuesto es útil como ingrediente activo de una composición pesticida.

### Ejemplo de Ensayo 1

- Se mezcló una solución de 0,025 partes de los Presentes Compuestos 1 a 6 disueltas con 10 partes de diclorometano con 89,975 partes de queroseno desodorizado para obtener una solución oleosa al 0,025%.

- Se dejaron moscas domésticas adultas (5 machos y 5 hembras) en una cámara cúbica (70 cm de lado). Se pulverizaron 0,7 ml de la solución oleosa al 0,025% de los Presentes Compuestos 1 a 6 preparada anteriormente con una pistola pulverizadora a una presión de  $8,8 \times 10^4$  Pa desde una pequeña ventana en el lado de la cámara. Se contó entonces el número de insectos derribados en tiempos de 10 minutos. Se calculó el tiempo necesario para derribar la mitad de los insectos estudiados (TD<sub>50</sub>) a partir del resultado.

- Más aún, se realizó la prueba de forma similar usando [1R[1 $\alpha$ ,3 $\beta$ (Z)]]-2,2-dimetil-3-(2-fluoro-3-metoxi-3-oxopropenil)ciclopropanocarboxilato de (4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluoro)fenilmetilo (al que en adelante se hará referencia como Compuesto Comparativo):



15

20

25

## 40

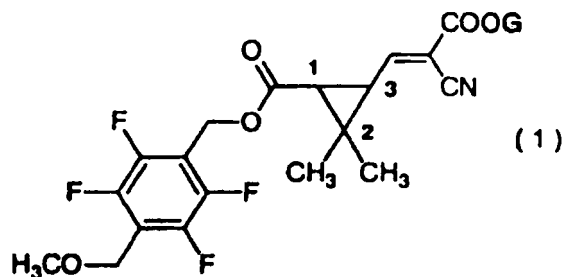
45

55

65

## REIVINDICACIONES

1. Un 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la fórmula (1):



donde G representa alquilo C1-C4 o alquenilo C3-C4.

2. El 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo según la reivindicación 1, donde la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans*, con una proporción del 80% o más en la fórmula (1).

3. 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo según la reivindicación 1, donde la configuración relativa entre los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración *trans* en la fórmula (1).

4. Una composición pesticida que contiene una cantidad efectiva del 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un método de control de las plagas consistente en aplicar una cantidad efectiva del 2,2-dimetil-3-(2-ciano-3-hidrocarbilo-3-oxo-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 a plagas o al hábitat de las plagas.