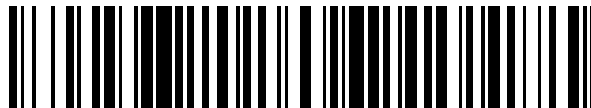


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 563**

51 Int. Cl.:

C07C 255/31 (2006.01)

A01N 53/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2008 E 08721304 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2125708**

54 Título: **Compuestos de éster de ciclopropano carboxílico y su uso en el control de plagas**

30 Prioridad:

28.02.2007 JP 2007048936

03.10.2007 JP 2007259566

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

10.07.2015

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)

27-1, Shinkawa 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es:

MORI, TATSUYA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 540 563 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

Compuestos de éster de ciclopropano carboxílico y su uso en el control de plagas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un compuesto éster y a los usos del mismo.

Antecedentes de la técnica

10

El documento EP 0926129 A1 describe un cierto tipo compuestos de éster de tetrafluorobencilo. El documento US 2003/0195119 desvela un compuesto plaguicida de acuerdo con la presente fórmula (1) donde el grupo -A-R es diferente y representa un grupo metoxi-metilo.

15 Divulgación de la invención

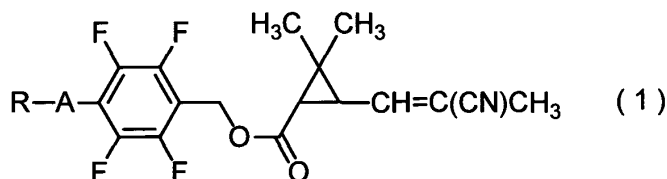
Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto que tiene una eficiencia de control de plagas excelente.

20 El presente inventor ha estudiado intensivamente para encontrar un compuesto que tenga una eficiencia de control de plagas excelente y, como resultado, encontró que un compuesto representado por la fórmula (1) en lo sucesivo tiene una eficiencia de control de plagas excelente, conduciendo a la presente invención.

Esto es, la presente invención es para proporcionar:

25

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



30 donde R representa un grupo alquilo C1-C4 o un grupo alqueno C3-C4 y A representa un enlace sencillo o un átomo de oxígeno (en lo sucesivo denominado como presente compuesto);

2. El compuesto éster de acuerdo con el anterior 1, donde A es un enlace sencillo;

3. El compuesto éster de acuerdo con el anterior 1, donde A es un átomo de oxígeno;

35 4. Un agente de control de plagas que comprende el compuesto éster representado por la fórmula (1) como un ingrediente activo;

5. Un método para controlar plagas que comprende aplicar una cantidad eficaz del compuesto éster representado por la fórmula (1) a las plagas o a un lugar donde las plagas habitan; y

6. El uso del compuesto éster representado por la fórmula (1) para controlar plagas.

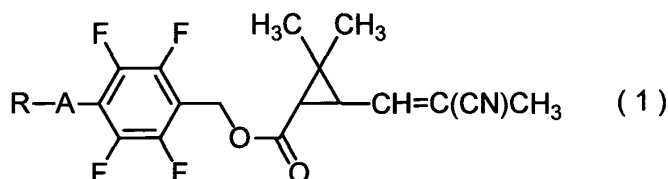
40 Ya que el presente compuesto tiene una eficiencia de control de plagas excelente, es útil como un ingrediente activo de un agente de control de plagas.

Modo para llevar a cabo la invención

45 En el presente compuesto, hay isómeros que resultan de dos átomos de carbono asimétricos presentes en el anillo de ciclopropano, e isómeros que resultan del doble enlace y cada uno de ellos y una mezcla de estos isómeros que tienen una relación arbitraria se incluyen en la presente invención.

50 En la presente invención, los ejemplos del grupo alquilo C1-C4 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo y los ejemplos del grupo alqueno C3-C4 incluyen un grupo alilo.

Los ejemplos del presente compuesto incluyen los siguientes compuestos:



55

configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R y una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración trans;

5 Un compuesto representado por la fórmula (1) en que R es un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R y una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración cis;

10 Un compuesto representado por la fórmula (1) en que R es un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R, una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración trans y una configuración relativa del doble enlace presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración Z;

15 Un compuesto representado por la fórmula (1) en que R es grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R, una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración cis y una configuración relativa del doble enlace presente en el sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración Z;

20 Un compuesto representado por la fórmula (1) rico en un compuesto en que R es un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R y una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración trans;

25 Un compuesto representado por la fórmula (1) que contiene no menos del 80 % de lo que es un compuesto en que R es un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R y una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración trans; y

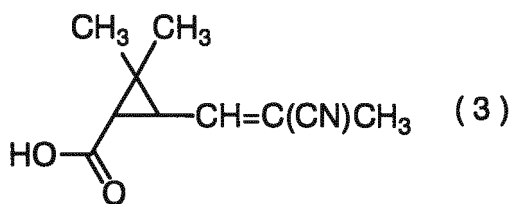
30 Un compuesto representado por la fórmula (1) que contiene no menos del 90 % de lo que es un compuesto en que R es un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno, una configuración absoluta de la posición 1 del anillo de ciclopropano es una configuración R y una configuración relativa del sustituyente en la posición 1 del anillo de ciclopropano y del sustituyente en la posición 3 del anillo de ciclopropano es una configuración trans;

El presente compuesto puede producirse, por ejemplo, por el siguiente proceso.

Un proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto alcohólico representado por la fórmula (2):



donde R representa un grupo alquilo C1-C4 o un grupo alquenilo C3-C4 y A representa un enlace sencillo o un átomo de oxígeno, con un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (3):



o un derivado reactivo del mismo (por ejemplo haluro ácido, anhídrido ácido).

45 Normalmente, esta reacción se lleva a cabo en un disolvente en presencia de un agente de condensación o de una base.

Los ejemplos del agente de condensación incluyen dicitohexilcarbodiimida y clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida.

50 Los ejemplos de la base incluyen bases orgánicas tales como trietilamina, piridina, N,N-dietilaminina, 4-dimetilaminopiridina y diisopropiltilamina.

Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos tales como benceno, tolueno y hexano, éteres tales como éter de dietilo y tetrahidrofurano e hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, 1,2-dicloroetano y clorobenceno.

El tiempo de reacción está normalmente en un intervalo de 5 minutos a 72 horas.

La temperatura de reacción está normalmente en un intervalo de -20 °C a 100 °C (con la condición de que, cuando un punto de ebullición de un disolvente usado es menor de 100 °C, -20 °C hasta el punto de ebullición del disolvente), preferentemente en un intervalo de -5 °C a 100 °C (con la condición de que, cuando un punto de ebullición de un disolvente usado es menor de 100 °C, -5 °C hasta el punto de ebullición del disolvente).

En la reacción, una relación molar del compuesto alcohólico representado por la fórmula (2) y el compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (3) o un derivado reactivo del mismo a usarse puede seleccionarse apropiadamente, pero la reacción se lleva a cabo preferentemente en una relación molar igual o una relación cercana a ella.

Normalmente, el agente de condensación o la base pueden usarse en una relación apropiada de 1 mol hasta una cantidad excesiva, preferentemente de 1 mol a 5 moles con respecto a 1 mol del compuesto alcohólico representado por la fórmula (2). El agente de condensación o la base se selecciona apropiadamente dependiendo de una clase de un compuesto de ácido carboxílico particular representado por la fórmula (3) o de un derivado reactivo del mismo (por ejemplo el correspondiente compuesto de cloruro ácido, el compuesto de bromuro ácido, el anhídrido ácido, del compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (3)).

Después de que se complete la reacción, la mezcla de reacción se somete a un procedimiento de post-tratamiento convencional, por ejemplo, filtrar la mezcla de reacción seguido de concentrar el filtrado resultante, o verter la mezcla de reacción en agua seguido de la extracción con un disolvente orgánico y de la concentración del extracto para obtener el presente compuesto. El presente compuesto resultante puede purificarse por un procedimiento convencional tal como cromatografía y destilación.

El compuesto alcohólico representado por la fórmula (2) es un producto disponible en el mercado, o un compuesto descrito en el documento EP 0926129 A1 y en el documento de Patente de EE.UU. N° 4405640, y puede obtenerse como un producto disponible en el mercado o puede producirse por el método descrito en estas publicaciones.

El compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (3) es un compuesto descrito, por ejemplo, en Agr. Biol. Chem., 34, 1119(1970), y puede producirse por el método descrito en el mismo.

Los ejemplos de plagas en que el presente compuesto tiene eficiencia incluyen artrópodos tales como insectos y ácaros, específicamente, por ejemplo, las siguientes plagas.

Lepidoptera:

Pyrilidae tales como *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Cnaphalocrocis medinalis* (enrollador de la hoja del arroz), *Plodia interpunctella* (polilla india de la harina), Noctuidae tales como *Spodoptera litura* (gusano cortador común), *Pseudaletia separata* (gusano cogollero del arroz), *Mamestra brassicae* (gusano cogollero del repollo); Pieridae tales como *Pieris rapae* (gusano del repollo común); Tortricidae tales como *Adoxophyes orana*; Carposinidae; Lyonetiidae; Lymantriidae; Plusiinae; Agrotis spp. tales como *Agrotis segetum* (gusano cortador), *Agrotis ipsilon* (gusano cortador negro); Helicoverpa spp.; Heliothis spp., *Plutella xylostella* (polilla dorso de diamante); *Pamara guttata* (saltador del arroz); *Tinea pellionella* (polilla del estuche de la ropa); *Tineola bisselliell* (polilla de las pieles);

Diptera:

Calicidae tales como *Culex pipiens pallens* (mosquito común), *Culex tritaeniorhynchus*; Aedes spp. tales como *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*; Anopheles spp. tales como *Anopheles sinensis*; Chironomidae (moscas); Muscidae tales como *Musca domestica* (mosca doméstica), *Muscina stabulans* (falsa mosca de los establos), *Fannia canicularis* (mosca doméstica menor); Calliphoridae; Sarcophagidae; Anthomyiidae tales como *Hylemya platura* (gusano del maíz), *Delia antiqua* (gusano de la cebolla); Tephritidae (moscas de la fruta); Drosophilidae (moscas de la fruta pequeñas); Psychodidae (moscas polilla); Phoridae; Simuliidae (moscas negras); Tabanidae; Stomoxyidae (moscas de los establos); Ceratopogonidae;

Dictyoptera:

Blattella germanica (cucaracha alemana), *Periplaneta fuliginosa* (cucaracha marrón ahumada), *Periplaneta americana* (cucaracha americana), *Periplaneta brunnea* (cucaracha marrón), *Blatta orientalis* (cucaracha oriental);

Hymenoptera:

Formicidae (Hormigas); Vespidae (avispas); Bethyidae; Tenthredinidae tales como *Athalia rosae japonensis* (mosca de sierra de la col);

Aphaniptera:

Ctenocephalides canis, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*;

5 Anoplura:

Pediculus humanus, *Phthirus pubis*, *Pediculus humanus humanus*, *Pediculus humanus corporis*;

Isoptera:

10

Reticulitermes speratus, *Coptotermes formosanus*;

Hemiptera:

15

Delphacidae (chicharritas) tales como *Laodelphax striatellus* (chicharrita marrón pequeña), *Nilaparvata lugens* (saltador marrón), *Sogatella furcifera* (saltador de dorso blanco); Deltocephalidae (saltahojas) tales como *Nephotettix cincticeps* (saltahojas verde del arroz), *Nephotettix virescens* (saltahojas verde del arroz); Aphididae (áfidos); Pentatomidae (chinchas); Aleyrodidae (moscas blancas); Coccidae (cochinillas); Tingidae (chinchas de encaje); Psyllidae (psílidos);

20

Coleoptera:

25

Attagenus japonicus; *Anthrenus verbasci*; Diabrotica spp. (gusanos de la raíz del maíz) tales como *Diabrotica virgifera* (gusano de la raíz del maíz del oeste), *Diabrotica undecimpunctata howardi* (gusano de la raíz del maíz del sur); Scarabaeidae tales como *Anomala cuprea* (escarabajo de cobre), *Anomala rufocuprea* (escarabajo de la soja); Curculionidae tales como *Sitophilus zeamais* (gorgojo del maíz), *Lissorhoptrus oryzophilus* (gorgojo de agua del arroz), *Anthonomus grandis grandis* (gorgojo del algodón), *Callosobruchus chinensis* (gorgojo de la judía adzuki); Tenebrionidae (escarabajos oscuros) tales como *Tenebrio molitor* (gusano amarillo de la harina), *Tribolium castaneum* (escarabajo rojo de la harina); Chrysomelidae (escarabajos de las hojas) tales como *Oulema oryzae* (escarabajo de la hoja del arroz), *Phyllotreta striolata* (escarabajo pulga rayado), *Aulacophora femoralis* (escarabajo de la hoja de la calabaza); Anobiidae (escarabajos de droguerías); Epilachna spp. Tales como *Epilachna vigintioctopunctata* (marigueta de veintiocho puntos); Lyctidae (escarabajos pulverizadores) Bostrychidae (falsos escarabajos pulverizadores); Cerambycidae (escarabajos de cuernos largos); *Paederus fuscipes* (estafilínidos);

35

Thysanoptera:

Thrips palmi, *Frankliniella occidentalis*, *Thrips hawaiiensis* (tisanópteros de las flores);

40

Orthoptera:

Gryllotalpa fossor Scudder, Acrididae (saltamontes);

45

Acarina:

50

Dermanyssidae tales como *Dermatophagoides farinae*, *Dermatophagoides pteronyssinus*; Acaridae tales como *Tyrophagus putrescentiae* (ácaro del moho), *Aleuroglyphus ovatus* (ácaro del grano de patas marrones); Glycyphagidae tales como *Glycyphagus privates*, *Glycyphagus domesticus*, *Glycyphagus destructor* (ácaro de los comestibles); Cheyletidae tales como *Cheyletus malaccensis*, Tarsonemidae; Chortoglyphidae; Haplochthoniidae; Tetranychidae tales como *Tetranychus urticae* (ácaro araña de dos puntos), *Tetranychus kanzawai* (ácaro araña de Kanzawa), Panonychus citri (ácaro rojo de los cítricos), Panonychus ulmi (ácaro rojo europeo); Ixodidae tales como *Haemaphysalis longicornis*.

55

El agente de control de plagas de la presente invención puede ser el presente compuesto por sí mismo o, normalmente, es su formulación que comprende el presente compuesto y un vehículo inerte.

60

Los ejemplos de la formulación incluyen soluciones oleaginosas, concentrados emulsionables, polvos humectables, formulaciones fluidizables (por ejemplo suspensión acuosa, emulsión acuosa), polvos, gránulos, aerosoles, formulaciones volátiles por calentamiento (por ejemplo espiral insecticida, fieltro insecticida para el calentamiento eléctrico, formulaciones volátiles con mecha absorbente para el calentamiento) fumigantes por calentamiento (por ejemplo fumigantes de tipo auto quema, fumigantes de tipo reacción química, fumigantes de placa cerámica porosa), formulaciones volátiles sin calentamiento (por ejemplo formulaciones de resinas volátiles, formulaciones volátiles de papel impregnado), formulaciones de humo (por ejemplo, nebulización), formulaciones ULV y cebos venenosos.

65

Los ejemplos de un método de formulación incluyen los siguientes métodos.

[1] Un método de mezclar el presente compuesto con un vehículo sólido, un vehículo líquido, un vehículo gaseoso, un cebo o similares y, si es necesario, añadir un tensioactivo y otros ayudantes para una formulación.

[2] Un método de impregnar un vehículo sólido con forma que no contenga un ingrediente activo con el presente compuesto.

5 [3] Un método para mezclar el presente compuesto con un transportador sólido en polvo y opcionalmente añadir un tensioactivo y otros ayudantes para una formulación, seguido de dar forma a la mezcla resultante.

Estas formulaciones contienen el presente compuesto en una relación en peso de normalmente el 0,001 al 95 % dependiendo de un tipo de formulación.

10 Los ejemplos del vehículo usado para la formulación incluyen vehículos sólidos {arcillas (por ejemplo arcilla de caolín, tierra de diatomeas, óxido de silicio hidratado sintético, bentonita, arcilla de Fubasami y arcilla ácida), talcos, cerámicas, otros minerales inorgánicos (por ejemplo, sericita, cuarzo, azufre, carbono activo, carbonato cálcico, sílice hidratada y montmorillonita), fertilizantes químicos (por ejemplo, sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, urea y cloruro amónico)}; vehículos líquidos {agua, alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol), cetonas (por ejemplo acetona y cetona de metil etilo), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metilnaftaleno y fenilxililetano), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo hexano, ciclohexano, queroseno y aceite de gas), ésteres (por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo), nitrilos (por ejemplo acetonitrilo e isobutironitrilo), éteres (por ejemplo éter de diisopropilo y dioxano), amidas ácidas (por ejemplo N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida), hidrocarburos halogenados (diclorometano, tricloroetano y tetracloruro de carbono), dimetilsulfóxido, aceites vegetales (por ejemplo aceite de judía de soja y aceite de semillas de algodón)} y vehículos gaseosos {gas flon, gas butano, LPG (gas de petróleo licuado), éter de dimetilo, gas dióxido de carbono}.

15 Los ejemplos del tensioactivo incluyen ésteres de alquilsulfato, sales de alquilsulfonato, sales de alquilarilsulfonato, alquilo, éteres de alquil arilo, éteres de alquil arilo polioxitilenados, éteres de polietilenglicol, ésteres de alcohol polihídrico y derivados de alcoholes de azúcares.

20 Los ejemplos de los otros ayudantes para una formulación incluyen aglutinantes, dispersantes y estabilizantes, por ejemplo caseína, gelatina, polisacáridos (por ejemplo almidón, goma arábiga, derivados de la celulosa y ácido argínico), derivados de la lignina, bentonita, polímeros solubles en agua sintéticos (por ejemplo alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona), ácido poliacrílico, BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol) y BHA (una mezcla de 2-t-butil-4-metoxifenol y 3-t-butil-4-metoxifenol).

25 Los ejemplos del vehículo sólido para la espiral insecticida incluyen una mezcla de un polvo vegetal tal como un polvo de madera y orujo de *Pyrethrum* y un aglutinante tal como polvo Tabu (polvo de *Machilus thunbergii*), almidón, gluten.

Los ejemplos del vehículo sólido con forma para el fieltro insecticida para el calentamiento eléctrico incluyen borra de algodón formulada en una placa y una fibrilla de una mezcla de borra y pulpa de algodón formuladas en una placa.

40 Los ejemplos del vehículo sólido para el fumigante de tipo auto quema incluyen un agente productor de calor de quema tal como nitrato, nitrito, sal de guanidina, clorato potásico, nitrocelulosa, etilcelulosa, polvo de madera, agentes estimulantes de la descomposición térmica tales como sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo, sal de bicromato, sal de cromato, agentes de suministro de oxígeno tales como nitrato potásico, agentes de asistencia de la quema tales como melamina, almidón de trigo, agentes de carga tales como tierra de diatomeas y aglutinantes tales como pasta sintética.

45 Los ejemplos del vehículo sólido para el fumigante de tipo reacción química incluyen agentes productores de calor tales como sulfuro de un metal alcalino, polisulfuro, hidrosulfuro, óxido de calcio, agentes catalíticos tales como sustancia carbonácea, carburo de hierro, arcilla activada, agentes espumantes orgánicos tales como azodicarbonamida, bencensulfonilhidrazida, dinitropentametilentetramina, poliestireno, poliuretano y rellenos tales como piezas de fibra natural, piezas de fibra sintética.

50 Los ejemplos del vehículo sólido para la formulación volátil sin calentamiento incluyen una resina termoplástica y un papel (papel de filtro, papel japonés).

55 Los ejemplos del material de base para el cebo venenoso incluyen ingredientes de cebo tales como polvo de cereal, aceite vegetal, azúcar, celulosa cristalina, antioxidantes tales como dibutilhidroxitolueno, ácido nordihidroguaiarético, conservantes tales como ácido deshidroacético, agentes de prevención de la ingesta errónea para niños o mascotas tales como polvo de chili rojo y saborizantes atrayentes de las plagas tales como saborizante de queso, saborizante de cebolla, saborizante de cacahuete.

60 El método para controlar plagas de la presente invención se realiza normalmente aplicando una cantidad eficaz del presente compuesto en una forma del agente de control de plagas de la presente invención a las plagas o al lugar donde las plagas habitan.

65

Los ejemplos del método de aplicar el agente de control de plagas de la presente invención incluyen los siguientes métodos y el método puede seleccionarse apropiadamente dependiendo de una forma particular, un lugar de uso particular, del agente de control de plagas de la presente invención.

5 [1] Un método de tratar plagas o un lugar donde las plagas habitan con el agente de control de plagas de la presente invención como es.

[2] Un método de diluir el agente de control de plagas de la presente invención con un disolvente tal como agua y, a partir de entonces, pulverizar esta solución diluida a las plagas o a un lugar donde las plagas habitan.

10 En este caso, el agente de control de plagas de la presente invención que se ha formulado normalmente tal como concentrados emulsionables, polvos humectables, fluidizables, microcápsulas se diluye a una concentración de 0,1 a 10000 ppm.

15 [3] Un método para calentar el agente de control de plagas de la presente invención en un lugar donde las plagas habitan para volatilizar un ingrediente activo.

En este caso, todo de una cantidad de aplicación y de una concentración de aplicación del presente compuesto puede determinarse apropiadamente dependiendo de una forma del agente de control de plagas de la presente invención, de un tiempo de aplicación, de un lugar de aplicación, de un método de aplicación, de una clase de plagas, de la circunstancia del daño.

25 El agente de control de plagas de la presente invención puede mezclarse con o puede usarse con otro insecticida, nematocida, agente de control de plagas del suelo, fungicida, herbicida, agente regulador del crecimiento vegetal, repelente, sinérgico, fertilizante o modificante del suelo.

Los ejemplos de un ingrediente activo de tal insecticida y acaricida incluyen compuestos de fósforo orgánico tales como fenitrotión, fentiona, diazinona, clorpirifos, acefato, metidationa, disulfotón, DDVP, sulprofos, cianofos, dioxabenzofos, dimetoato, fentoato, malationa, triclorfón, azinfos-metilo, monocrotfos, etiona; compuestos de carbamato tales como BMPC, benfuracarb, propoxur, carbonsulfán, carbarilo, metomilo, etiofencarb, aldicarb, oxamilo, fenotiocarb; compuestos piretroides tales como etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato, fenpropatrina, cipermetrina, permetrina, cialotrina, deltametrina, cicloprotrina, fulvalinato, bifentrina, (3-fenoxibencil) éter de 2-metil-2-(4-bromodifluorometoxifenil)propilo, tralometrina, silafluofeno, d-fenotrina, cifenotrina, d-resmetrina, acrinatrina, ciflutrina, teflutrina, transflutrina, tetrametrina, aletrina, d-furametrina, paletrina, enfentrina, 5-(2-propinil)furfuril-2,2,3,3-tetrametilciclopropancarboxilato; derivados de nitroimidazolidina; derivados de N-cianoamidina tales como acetamipirid; compuestos hidrocarburos clorados tales como endosulfán, γ -BHC, 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol; compuestos de benzofenilurea tales como clorfuazurón, teflubenzurón, flufenoxurón; compuestos de fenilpirazol; metoxadiazona; bromopropilato; tetradifón; quinometionato; piridabén; fenpiroximato; diafentiuorón; tebufenpirad; complejo de polinactina [tetranactina, dinactina, trinactina]; pirimidifeno; milbemectina; abamectina; ivermectina; y azadiractina.

40 Los ejemplos del repelente 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 tales como aceite de hisopo.

45 Los ejemplos del sinérgico incluyen bis-(2,3,3,3-tetracloropropil) éter (S-421), N-(2-etilhexil) biciclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximida (MGK-264) y A-[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (butóxido de piperonilo).

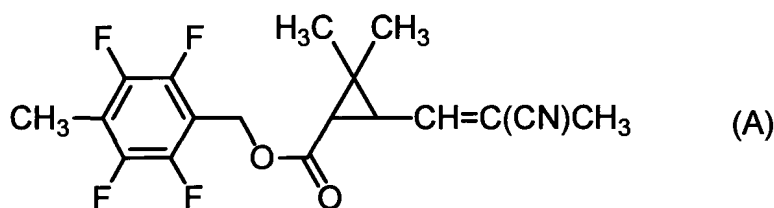
En lo sucesivo, la presente invención se explicará adicionalmente con más detalle por los Ejemplos de Producción, los Ejemplos de Formulación y los Ejemplos de Ensayo, pero la presente invención no está limitada a estos Ejemplos.

50 Primero, se mostrarán los Ejemplos de Producción de la presente invención.

Ejemplo de Producción 1

55 En una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,59 g de carbodiimida de N,N-diciclohexilo a una mezcla de 0,55 g de alcohol 4-metil-2,3,5,6-tetrafluorobencílico, 0,51 g de ácido (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxílico, 0,10 g de 4-dimetilaminopiridina y 7 ml de diclorometano anhidro, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A partir de entonces, la mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo resultante se sometió a una cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,72 g de (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilato de 4-metil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:

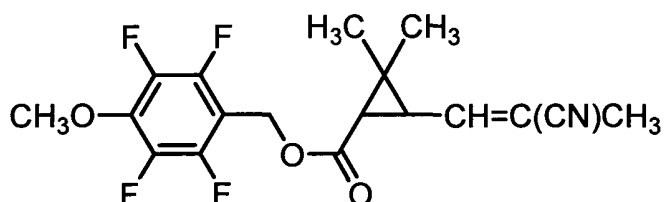
60



- (relación de isómeros con respecto al doble enlace: Z/E = aproximadamente 2/1) (en lo sucesivo, denominado el presente compuesto (1)). RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1,21 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,32 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,71 (t, 1H, isómeros Z+E), 1,95 (s, 3H, isómeros Z+E), 2,19 (m, 1/3H, isómero E), 2,29 (s, 3H, isómeros Z+E), 2,45 (m, 2/3H, isómero Z), 5,24 (s, 2H, isómeros Z+E), 5,78 (d, 2/3H, isómero Z), 6,00 (d, 1/3H, isómero E).

Ejemplo de Producción 2

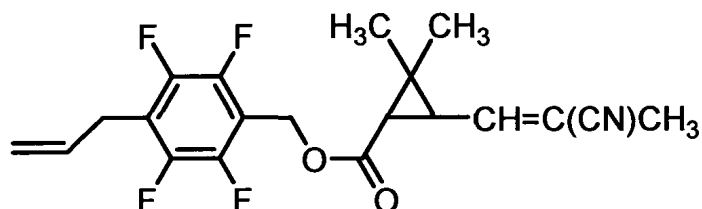
- 10 En una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,49 g de N,N-diciclohexilcarbodiimida a una mezcla de 0,50 g de alcohol 4-metoxi-2,3,5,6-tetrafluorobencílico, 0,43 g de ácido (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, 0,087 g de 4-dimetilaminopiridina y 7 ml de diclorometano anhidro, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A partir de entonces, la mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo resultante se sometió a una cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,62 g de (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 4-metoxi-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:



- 20 (relación de isómeros con respecto al doble enlace: Z/E = aproximadamente 2/1) (en lo sucesivo, denominado el presente compuesto (2)). RMN-¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1,21 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,31 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,72 (t, 1H, isómeros Z+E), 1,96 (s, 3H, isómeros Z+E), 2,19 (m, 1/3H, isómero E), 2,46 (m, 2/3H, isómero Z), 4,11 (s, 3H, isómeros Z+E), 5,20 (s, 2H, isómeros Z+E), 5,77 (d, 2/3H, isómero Z), 6,00 (d, 1/3H, isómero E).

Ejemplo de Producción 3

- 30 En una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,23 g de clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida a una mezcla de 0,20 g de alcohol 4-alil-2,3,5,6-tetrafluorobencílico, 0,16 g de ácido (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico, 0,05 g de 4-dimetilaminopiridina y 4 ml de cloroformo anhidro, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A partir de entonces, la mezcla de reacción se vertió en agua helada, seguido de la extracción con acetato de etilo dos veces. Las capas de acetato de etilo se combinaron, se lavaron con una solución de cloruro sódico saturada acuosa, se secaron con sulfato sódico anhidro y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a una cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,32 g de (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 4-alil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:



- 40 (relación de isómeros con respecto al doble enlace: Z/E = aproximadamente 2/1) (en lo sucesivo, denominado el presente compuesto (3)). RMN-¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1,23 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,35 (s, 3H, isómeros Z+E), 1,71 (t, 1H, isómeros Z+E), 1,97 (s, 3H, isómeros Z+E), 2,20 (m, 1/3H, isómero E), 2,46 (m, 2/3H, isómero Z), 3,49 (m, 2H, isómeros Z+E), 5,10 (m, 2H, isómeros Z+E), 5,23 (s, 2H, isómeros Z+E), 5,79 (d, 2/3H, isómero Z), 5,88 (m, 1H, isómeros Z+E), 6,00 (d, 1/3H, isómero E).

- 45 Después, se mostrarán los Ejemplos de Formulación. Todas las "partes" son en peso.

ES 2 540 563 T3

Ejemplo de Preparación 1

Cada 20 partes de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en 65 partes de xileno, se añaden al mismo 15 partes de Sorpol 3005X (marca registrada de Toho Chemical Industry Co., LTD.) y la mezcla resultante se agita y se mezcla exhaustivamente para obtener un concentrado emulsionable.

Ejemplo de Formulación 2

A cada 40 partes de los presentes compuestos (1) a (3) se añaden 5 partes de Sorpol 3005X y la mezcla resultante se mezcla exhaustivamente. A la mezcla se añaden 32 partes de CARPLEX nº 80 (óxido de silicio hidratado sintético, marca registrada de Shionogi & Co., Ltd.) y 23 partes de tierra de diatomeas de malla 300. La mezcla resultante se agita y se mezcla con un mezclador de zumos para obtener un polvo humectable.

Ejemplo de Formulación 3

Cada 1,5 partes de los presentes compuestos (1) a (3), 1 parte de TOKUSIL GUN (óxido de silicio hidratado sintético, fabricado por Tokuyama Corp.), 2 partes de REAX 85A (ligninsulfonato sódico, fabricado por Westvaco Chemicals), 30 partes de Bentonita FUJI (bentonita, fabricada por HOJUN Co., Ltd.) y 65,5 partes de Arcilla SHOKOZAN A (arcilla de caolín, fabricado por Shokozan Kogyosho Co.) se muelen y se mezclan exhaustivamente. Se añade agua a las mismas y la mezcla se amasa exhaustivamente, se granula con un granulador de extrusión y se seca para obtener gránulos al 1,5 %.

Ejemplo de Formulación 4

Cada 1,5 partes de los presentes compuestos (1) a (3), 10 partes de fenilxililetano y 0,5 partes de SUMIDUR L-75 (tolilendiisocianato, fabricado por Sumika Bayer Urethane Co., Ltd) se mezclan. La mezcla resultante se añade a 20 partes de una solución de goma arábica acuosa al 10 %, seguido de la agitación con un homomezclador para obtener una emulsión de un diámetro de partícula medio de 20 µm. A la emulsión se añaden 2 partes de etilenglicol y la mezcla se agita adicionalmente en un baño caliente a 60 °C durante 24 horas para obtener una suspensión de microcápsulas. Separadamente, 0,2 partes de goma xantana y 1,0 partes de VEEGUM R (silicato de aluminio y magnesio, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) se dispersan en 56,3 partes de agua de intercambio iónico para obtener una solución espesante. Después, 42,5 partes de la suspensión de microcápsulas y 57,5 partes de la solución espesante se mezclan para obtener la formulación microencapsulada.

Ejemplo de Formulación 5

Cada 10 partes de los presentes compuestos (1) a (3) y 10 partes de fenilxililetano se mezclan y la mezcla se añade a 20 partes de una solución de polietilenglicol acuosa al 10 %, seguido de la agitación con un homomezclador para obtener una emulsión de un diámetro de partícula medio de 3 µm. Separadamente, 0,2 partes de goma xantana y 1,0 partes de VEEGUM R (silicato de aluminio y magnesio, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) se dispersan en 58,8 partes de agua de intercambio iónico para obtener una solución espesante. Después, 40 partes de la solución de emulsión y 60 partes de la solución espesante se mezclan para obtener una formulación fluidizable.

Ejemplo de Formulación 6

A cada 5 partes de los presentes compuestos (1) a (3) se añaden 3 partes de CARPLEX nº 80 (polvo fino de óxido de silicio hidratado sintético, marca registrada de Shionogi & Co., Ltd.), 0,3 partes de PAP (mezcla de fosfato de monoisopropilo y fosfato de diisopropilo) y 91,7 partes de talco (malla 300) y la mezcla se agita y se mezcla con un mezclador de zumos para obtener un polvo.

Ejemplo de Formulación 7

Cada 0,1 partes de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en 10 partes de diclorometano y la solución se mezcla con 89,9 partes de queroseno desodorizado para obtener una solución oleaginoso.

Ejemplo de Formulación 8

Cada 1 parte de los presentes compuestos (1) a (3), 5 partes de diclorometano y 34 partes de queroseno desodorizado se mezclan y se disuelven y se rellenan en un contenedor de aerosoles. Después de que una parte de la válvula se una, se rellenan 60 partes de un propulsor (gas de petróleo licuado) a presión a través de la parte de la válvula para obtener un aerosol oleaginoso.

Ejemplo de Formulación 9

Una solución obtenida mezclando y disolviendo cada 0,6 partes de los presentes compuestos (1) a (3), 5 partes de xileno, 3,4 partes de un queroseno desodorizado y 1 parte de ATMOS 300 (emulsionante, marca registrada de Atlas Chemical Co.) y 50 partes de agua se rellenan en un contenedor de aerosoles y se rellenan 40 partes de un propulsor (gas de petróleo licuado) a presión a través de una parte de la válvula para obtener un aerosol acuoso.

Ejemplo de Formulación 10

Cada 0,3 g de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en 20 ml de acetona, la solución y 99,7 g de un material de base para una espiral (obtenida mezclando polvo Tabu, orujo de *Pyrethrum* y polvo de madera a una relación de 4:3:3) se agitan y se mezclan uniformemente, se añaden 100 ml de agua a la misma y la mezcla se amasa exhaustivamente, se moldea y se seca para obtener una hélice insecticida.

Ejemplo de Formulación 11

Se añade acetona a cada 0,8 g de los presentes compuestos (1) a (3) y 0,4 g de butóxido de piperonilo para disolverlos y el volumen total se ajusta a 10 ml. Un material de base para el fieltro insecticida para el calentamiento eléctrico (fibrillas de una mezcla de borra y pulpa de algodón se endurecen en la forma de una placa) de 2,5 cm x 1,5 cm que tiene un grosor de 0,3 cm se impregna con 0,5 ml de esta solución para obtener un fieltro insecticida para el calentamiento eléctrico.

Ejemplo de Formulación 12

Cada 3 partes de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en 97 partes de queroseno desodorizado para obtener una solución, que se coloca en un contenedor hecho de cloruro de polivinilo, y se inserta una mecha absorbente (obtenida solidificando polvo inorgánico con aglutinante y calcinándolo) que tiene una parte superior que puede calentarse con un calentador para obtener una parte usada en un dispositivo de fumigación por calentamiento eléctrico tipo mecha absorbente.

Ejemplo de Formulación 13

Cada 100 mg de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en una cantidad adecuada de acetona y se impregna una placa cerámica porosa de 4,0 cm x 4,0 cm que tiene un grosor de 1,2 cm con la solución para obtener un fumigante por calentamiento.

Ejemplo de Formulación 14

Cada 100 µg de los presentes compuestos (1) a (3) se disuelven en una cantidad adecuada de acetona, la solución se aplica uniformemente en un filtro de 2 cm x 2 cm que tiene un grosor de 0,3 mm y la acetona se seca al aire para obtener un agente volátil para usar a temperatura ambiente.

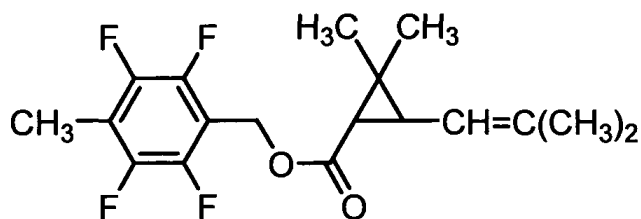
Después, los Ejemplos de Ensayo demuestran que el presente compuesto es eficaz como un ingrediente activo de un agente de control de plagas.

Ejemplo de Ensayo 1

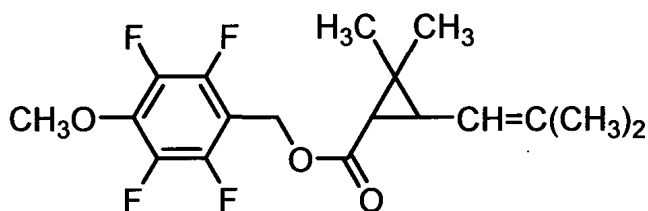
Cada 0,025 partes de los presentes compuestos (1) a (3) producidos en los anteriores Ejemplos de Producción se disolvieron en 10 partes de diclorometano y la solución se mezcló con 89,975 partes de queroseno desodorizado para preparar una solución oleaginoso al 0,025 %.

Se liberaron moscas domésticas adultas (5 machos y 5 hembras, 10 en total) en una cámara cúbica que tiene cada lado de 70 cm y se pulverizaron 0,7 ml de la solución oleaginoso al 0,025 % del presente compuesto preparada anteriormente en la cámara a través de una pequeña ventana en un lado de la cámara usando una pistola de pulverización a una presión de $8,8 \times 10^4$ Pa. Dos minutos después de pulverizar, se contó el número de moscas domésticas derribadas (2 repeticiones).

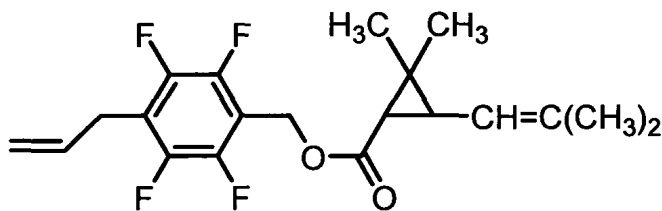
Además, se realizó el mismo ensayo como anteriormente usando, en lugar de los presentes compuestos (1) a (3), (1R)-trans-3-(2-metil-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 4-metil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la fórmula:



- 5 (compuesto descrito en el documento EP0926129A1; en lo sucesivo, denominado Compuesto Comparativo (1)), (1R)-trans-3-(2-metil-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilato de 4-metoxi-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:



- 10 (compuesto descrito en el documento US4405640; en lo sucesivo, denominado Compuesto Comparativo (2)) y (1R)-trans-3-(2-metil-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilato de 4-ailil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:



- 15 (compuesto descrito en el documento US4405640; en lo sucesivo, denominado Compuesto Comparativo (3)) como controles.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20

Tabla 1

Compuesto de ensayo	Número de moscas domésticas derribadas
Presente compuesto (1)	10
Presente compuesto (2)	10
Presente compuesto (3)	9
Compuesto comparativo (1)	0
Compuesto comparativo (2)	0
Compuesto comparativo (3)	0

Ejemplo de Ensayo 2

- 25 Cada 0,00625 partes de los presentes compuestos (1) a (3) producidos en los anteriores Ejemplos de Producción se disolvieron en 10 partes de diclorometano y la solución se mezcló con 89,99375 partes de queroseno desodorizado para preparar una solución oleaginosa al 0,00625 %.

- 30 Se liberaron diez hembras de mosquito común (*Culex pipiens pallens*) en una cámara cúbica que tiene cada lado de 70 cm y se pulverizaron 0,7 ml de la solución oleaginosa al 0,00625 % del presente compuesto preparada anteriormente en la cámara a través de una pequeña ventana en un lado de la cámara usando una pistola de pulverización a una presión de $8,8 \times 10^4$ Pa. Después de diez minutos, se recuperaron las hembras de mosquito común en una copa limpia (diámetro de fondo de 8,2 cm) con una lana de algodón que contenía azúcar acuoso al 0,5 % y se dejaron estar hasta el día siguiente. Después de 24 horas, se contó el número de mosquitos muertos, y
- 35 se calculó una mortalidad (2 repeticiones).

Además, se realizó el mismo ensayo como anteriormente usando, en lugar de los presentes compuestos (1) a (3), (1R)-trans-3-(2-ciano-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo (relación de isómeros con respecto al doble enlace: Z/E = aproximadamente 2/1; compuesto descrito en el documento US6908945B2; en lo sucesivo, denominado Compuesto Comparativo (4)) como control.

5

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

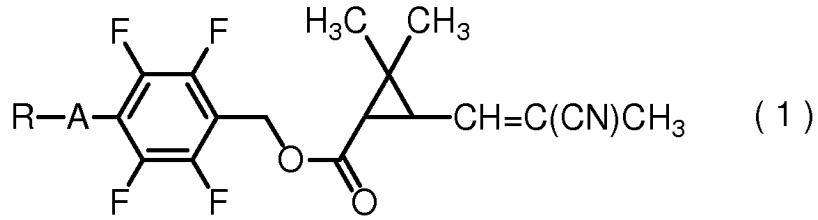
Compuesto de ensayo	Mortalidad (%)
Presente compuesto (1)	95
Presente compuesto (2)	100
Presente compuesto (3)	70
Compuesto comparativo (4)	16

10 **Aplicabilidad industrial**

Ya que el presente compuesto tiene una eficiencia de control de plagas excelente, es útil como un ingrediente activo de un agente de control de plagas.

REIVINDICACIONES

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



- 5
- donde R representa un grupo alquilo C1-C4 o un grupo alqueno C3-C4 y A representa un enlace sencillo o un átomo de oxígeno.
- 10
2. El compuesto éster de acuerdo con la reivindicación 1, donde A es un enlace sencillo.
3. El compuesto éster de acuerdo con la reivindicación 1, donde A es un átomo de oxígeno.
- 15
4. Un agente de control de plagas que comprende el compuesto éster representado por la fórmula (1) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como un ingrediente activo.
- 20
5. Un método no terapéutico para controlar plagas que comprende aplicar una cantidad eficaz del compuesto éster representado por la fórmula (1) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 a las plagas o a un lugar donde las plagas habitan.
6. El uso no terapéutico del compuesto éster representado por la fórmula (1) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para controlar una plaga.