



REGISTRO DE LA  
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 010 720

② Número de solicitud: 8700835

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: C07C 67/08

C07C 69/007

A01N 37/06

⑫

PATENTE DE INVENCION

A6

⑫ Fecha de presentación: **25.03.87**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.89**

④ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.12.89**

⑦ Titular/es:  
**Consejo Superior Investigaciones Cientificas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Camps Díez, Francisco;  
Gasol Aixalá, Vicens;  
Guerrero Pérez, Angel; y  
Llebaría Soldevila, Amadeo**

⑦ Agente: **Herrero Antolín, Julio**

⑤ Título: **Procedimiento para la preparación por síntesis de ésteres acetilénicos disustituidos lineales.**

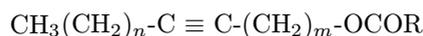
⑤ Resumen

Se describe la síntesis de ésteres acetilénicos disustituidos lineales de fórmula general  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{OCOR}$  donde m puede tener los valores 812, preferentemente 10, n puede tener los valores 276, preferentemente 3, y R puede significar un alquilo lineal o ramificado, de cadena corta, preferentemente metilo, por una secuencia de cinco pasos a partir de un haloalcohol, preferentemente bromoalcohol, de cadena lineal de 812 átomos de carbono. El acetato de alcohol acetilénico disustituido obtenido puede emplearse debidamente formulado como agente de control específico de la procesionaria del pino.

## DESCRIPCION

La presente invención se refiere a la preparación de esteres de acetilenos disustituidos lineales de fórmula general I:

5



I

10 donde m puede tener los valores 8-12, preferentemente 10, n puede tener los valores 2-6, preferentemente 3, y R puede significar un alquilo lineal o 10 ramificado de cadena corta, preferentemente CH y a la aplicación de dichos compuestos como agentes de control de la procesionaria del pino, *Thaumetopoea pityocampa* (Denis y Schiff).

15 La procesionaria del pino es una plaga que se halla prácticamente extendida por todos los pinares del área mediterránea, con niveles de infestación grave, que llega incluso a alcanzar el 50% de los pinos afectados. Aparte de considerables pérdidas económicas, ocasionadas por el debilitamiento gradual y muerte final de los árboles por ataques subsiguientes de otras plagas, la procesionaria ocasiona molestos problemas sanitarios en las zonas pobladas debido a los pelillos urticantes de las orugas que pueden producir graves reacciones de inflamaciones alérgicas en mucosas.

20

Tradicionalmente, la procesionaria se había combatido con medios convencionales como insecticidas organoclorados y organofosforados (DDT, Aldrin, Dieldrin, etc.) y método mecánicos (eliminación directa de bolsones de larvas por corte o disparo de cartuchos). Más recientemente, se han utilizado, con relativo éxito, preparados de microorganismos patógenos (*Bacillus thuringiensis*) e inhibidores de síntesis de cutícula (Dimilin).

25

El aislamiento e identificación del acetato de (Z)-13-hexadecen-11-inilo como componente mayoritario de la feromona sexual de la hembra de la procesionaria del pino [Guerrero et al. *Tetrahedron Letters* 22, 2013 (1981)], ha permitido incorporar dicho compuesto como un nuevo agente de control de dicha plaga, después de haber desarrollado procedimientos apropiados para su síntesis (F. Camps, J. Coll, A. Guerrero y M. Riba, Pat. 502.990, 1981).

30

Las feromonas sexuales son activas a concentraciones extremadamente pequeñas y se emplean dentro de un control integrado con finalidades diversas, tales como:

35

a) informar sobre la aparición y el grado de infestación de una plaga para poder aplicar insecticidas convencionales u otros métodos de control de manera más precisa.

40

b) concentrar la infestación sobre una pequeña parte de una cosecha tratada con insecticidas convencionales.

45

c) control directo en los casos de infestación precoz.

d) confusión del insecto por saturación de la atmósfera con feromona.

50

Los mismos efectos se pueden conseguir con atrayentes sexuales, que, generalmente, son compuestos de estructura similar a la feromona natural a al que pueden mimetizar y, a veces, suplir con ventaja, a efectos económicos, o por su mayor estabilidad en las condiciones de aplicación en el campo.

55

Los esteres acetilénicos de la presente invención de fórmula general I se comportan como atrayentes sexuales del macho de la procesionaria del pino, mimetizando a todos los efectos la acción de la feromona natural de dicha especie. Es por ello objeto de la presente invención la síntesis de dichos esteres acetilénicos y su empleo para la lucha contra dicha plaga, en combinación con portadores inertes apropiados, tales como disolventes, espesantes, ceras y otros medios de formulación. Los portadores que contienen los atrayentes sexuales de fórmula I pueden también estar constituidos por materiales sólidos de tipo elástico, como goma o caucho, o estar contenidos en cilindros o bolas del mismo material u otro material polimérico apropiado. Asimismo, los compuestos de la presente invención pueden aplicarse, convenientemente microencapsulados, por rociado de suspensiones acuosas o en medios que los contengan capaces

60

de formar películas porosas que faciliten su liberación al medio ambiente.

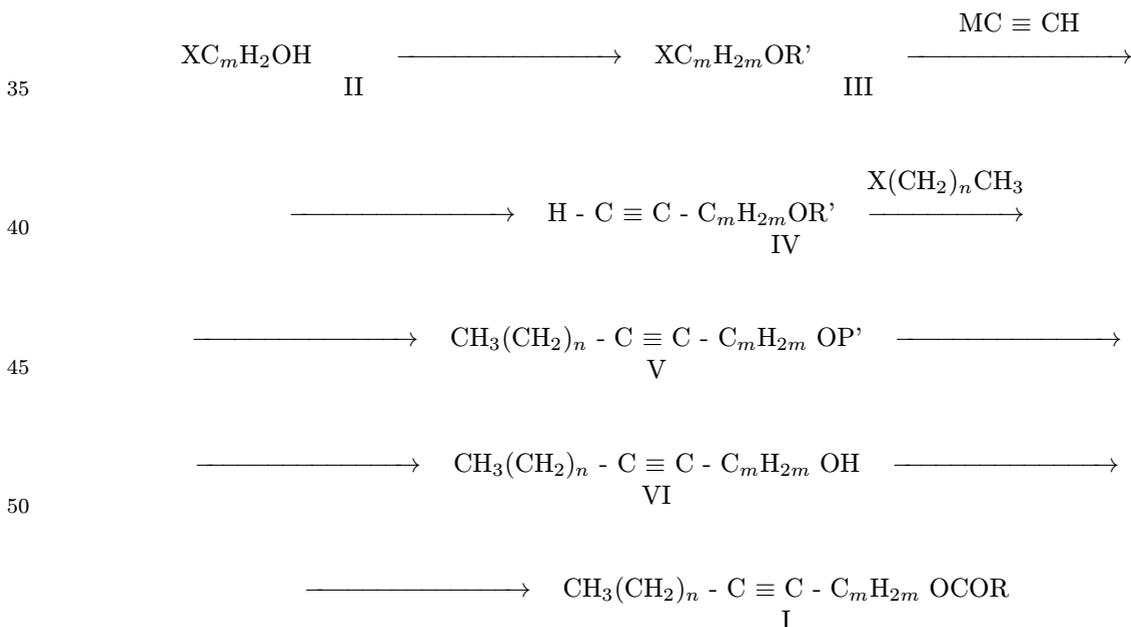
Eventualmente, las formulaciones que contienen los atrayentes sexuales de fórmula I de la presente invención pueden contener aditivos que los protejan contra la acción de los agentes atmosféricos, los rayos UV y la oxidación, tales como estabilizantes absorbentes de la luz UV, antioxidantes, etc.

Por variación de las estructuras de fórmula general I y de los componentes de las formulaciones se logra una persistencia en la atracción de unos dos meses o incluso superior en algunos casos. Dicha persistencia puede cuantificarse mediante el "tiempo de valor medio" que es el tiempo, después del cual aún persiste la mitad de la cantidad original de atrayente sexual.

Las dosis de atrayente sexual de fórmula I empleadas dependen de las aplicaciones practicadas a que las diversas formulaciones se destinen. En los casos de aplicaciones para información del estado de infestación puede emplearse dosis que oscilan entre 1-100 mg por Ha, mientras que en casos de infestación precoz baja dicha dosis pueden oscilar entre 1-5 g por Ha. Finalmente, en los casos de aplicación por "confusión" del macho, en los que se enmascara totalmente la señal de feromona de las hembras vírgenes, impidiendo así la copulación y reproducción, las dosis aplicadas pueden oscilar entre 5-100 g., preferentemente de 10 a 50 g.

Generalmente, los atrayentes sexuales de fórmula I se aplican de manera que se liberen lentamente al medio ambiente. Es conveniente que el tiempo durante el cual se libere la sustancia activa sea de aproximadamente 2-3 meses. Para alcanzar este objetivo, se incluyen los atrayentes sexuales de fórmula I de la presente invención en polímeros o mezclas poliméricas apropiadas, entre las que cabe citar especialmente la microencapsulación, o su incorporación entre láminas poliméricas o su dispersión o disolución en formulaciones de polímeros viscosos. También son importantes los métodos en los que el atrayente sexual se incorpora a fibras huecas de polímero que permiten la liberación del compuesto al medio ambiente prácticamente a una concentración constante.

Los atrayentes sexuales de fórmula I de la presente invención se preparan por aplicación de reacciones, conocidas a los versados en síntesis orgánica, tales como las descritas en la siguiente secuencia de cinco pasos:



donde R, m y n tienen el significado anteriormente indicado, X = halógeno preferentemente bromuro y R' es un grupo protector de alcoholes, resistente frente a agentes alcalinos, preferentemente, tetrahidropirranilo.

Dicha secuencia se caracteriza porque en el primer paso el grupo hidroxilo de un  $\omega$ -haloalcohol, preferentemente  $\omega$ -bromoalcohol, de cadena lineal de 8-12 átomos de carbono, obtenidos tal como se ha

descrito en la literatura [F. Camps, J.M. Casamor, J. Coll, A. Guerrero y M. Riba, *Organic Preparations and Procedures Int.* 15, 63-70 (1983)] se protege con un grupo protector de alcoholes resistentes frente a agentes alcalinos, tal como el tetrahidropiraniolo.

5 Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre la ambiente y la de reflujo de la mezcla de reacción en presencia de un catalizador ácido, preferentemente ácido p-toluensulfónico, en el seno de un disolvente inerte de tipo éter o en ausencia de disolvente, empleando un exceso del 10-20% del precursor del grupo protector, preferentemente dihidropirano.

10 El  $\omega$ -haloalcohol, con el grupo alcohol protegido, resultante en el primer paso de la secuencia, se condensa a continuación con una sal monometálica del acetileno, preferentemente una sal de litio, a temperaturas comprendidas entre  $-100^{\circ}\text{C}$  y  $75^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $0^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ , siendo las cantidades de reactivos empleadas equimoleculares o con un exceso del 30-50% de la sal monometálica del acetileno. Los disolventes empleados en este estadio pueden ser del tipo éter, tales como tetrahidrofurano, 15 éter dietílico, diglime, monoglime, u otros activadores aniónicos, tales como hexametiltiófosforotriamida o dimetilsulfóxido, u otros capaces de solubilizar metales alcalinos o alcalinotérreos, como amoníaco líquido.

El producto resultante del segundo paso se condensa, bajo las mismas condiciones de reacción de dicho paso, en el tercer paso de la secuencia con un haluro de alquilo de fórmula general  $\text{X}(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$  20 donde n tiene el valor antes indicado y X es un halógeno, preferentemente bromo.

La hidrólisis del producto resultante de dicha condensación puede llevarse a cabo con una solución acuosa de un ácido inorgánico diluido, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, con un codisolvente de tipo éter o alcohol o en presencia de un ácido orgánico fuerte, tal como ácido p-toluensulfónico, a tempe- 25 raturas comprendidas entre  $0^{\circ}\text{C}$  y la de reflujo del disolvente empleado.

El último paso del procedimiento de la presente invención, de acilación del grupo hidroxilo, puede llevarse a cabo por procedimientos bien conocidos en síntesis orgánica, tales como el tratamiento con agentes acilantes, preferentemente anhídrido acético o cloruro de acetilo, en presencia de una amina orgánica tal como piridina, piperidina, etc., a temperaturas comprendidas entre  $0^{\circ}\text{C}$  y temperatura ambiente. 30

Sin que ello presuponga una limitación del procedimiento de la presente invención vamos a describir un ejemplo de la preparación del acetato de 11-hexadecin-1-ilo (I, R =  $\text{CH}_3$ , n = 3, m = 10).

35

### *Ejemplo*

10-Bromo-1-decanol (II, X = Br, m = 10)

A partir de 175.2 (1.00 mol) de 1,10-decanodiol, 1.1 l de ácido bromhídrico del 45% y 4 l de n-heptano se obtiene, por aplicación del procedimiento descrito en la bibliografía (F. Camps, J.M. Casamor, J. Coll, A. Guerrero y M. Riba, *Organic Preparations and Procedures International* 15 63-70, 1983), una solución heptánica de 10-bromo-1-decanol impurificado con aprox. un 8% de 1,10-dibromodecanol. La eliminación del derivado dibromado se lleva a cabo por tratamiento de la solución con 1.5 kg de cloruro cálcico anhídrido finamente pulverizado durante 12 horas. Tras la desaparición del derivado monobromado 45 que se controla por cromatografía en fase gaseosa, se filtra el sólido a vacío, se lava con heptano (3 x 200 ml) y se disuelve cuidadosamente en 3 kg de hielo. La capa acuosa se extrae con éter (5 x 300 ml) y los extractos orgánicos se lavan con agua (300 ml) y se secan sobre sulfato magnésico anhídrido. El disolvente se evapora a vacío dejando 158.5 g (67%) de bromoalcohol, libre de compuesto dibromado, en forma de aceite incoloro o ligeramente amarillo.

50

10-Bromo-1-tetrahidropiraniolodecano

(III, X = Br, R' = THP, m = 10)

55 En un matraz de 1 l se introducen 158.5 g (0.67 moles) de 10-bromodecan-1-ol y 3.72 g de ácido p-toluensulfónico. Se enfría el matraz en un baño de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  y se añaden gota a gota con agitación vigorosa 84 g (1,0 mol) de dihidropirano recién destilado. Una vez añadido, se retira el baño y se deja a temperatura ambiente por espacio de 12 horas. Se introducen 6 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se vierte la mezcla de reacción sobre 1 kg. de hielo. Se añade agua ( $\approx 0,5$  l) y éter (300 ml). Se separan las dos fases y la capa 60 acuosa se extrae con éter (3 x 100 ml). Los extractos orgánicos se lavan con agua (3 x 250 ml) se secan con  $\text{MgSO}_4$  y se evapora el disolvente a vacío dejando un líquido oscuro en el que no se detecta producto de partida (IR, RMN  $^1\text{H}$ , CCF). Se obtiene 170.3 g (79,2%) del bromo tetrahidropiraniol éter esperado,

puro por CCF.

P.e. 125-127°C (0.02 torr)

5 IR (CCl<sub>4</sub>) 2920, 2940, 2850, 1030 cm<sup>-1</sup>

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)δ 4.55 (a, 1H, OCHO), 3.2-4.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4.4 (t, J = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.05-2.2 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-).

10 12-Tetrahidropirani-1-dodecino (IV, R' = THP, m = 10)

En un matraz de 2 l se condensa 1.5 l de amoníaco y se añade litio en pequeñas porciones (aprox. 0,2 g) hasta color azul persistente. Se hace burbujear una corriente intensa de acetileno gas lavado y seco. Se continúa pasando gas mientras se añade ligio (5,25 g, 0,75 moles) en pequeñas porciones, de  
15 forma que a cada nueva adición haya desaparecido el color azul de la anterior. Una vez añadido todo el litio se continúa burbujear acetileno por espacio de 15-20 minutos. Se añaden, pasado este tiempo, de una vez y cuidadosamente 500 ml de dimetilsulfóxido seco y posteriormente una solución de 170,3 g (0,53 moles) del bromoalcohol protegido en forma de tetrahidropiraniéter III en 150 ml de DMSO seco. Se  
20 deja evaporar el amoníaco y el sólido que resulta se calienta hasta fusión con un baño de agua (40-50°C) por espacio de 2 horas más. Se hace un control de la reacción (RMN <sup>1</sup>H, IR) y cuando se observa la desaparición del producto de partida se vierte la mezcla de reacción sobre 3,5 kg de hielo. Se extra con pentano (5 × 250 ml) y los extractos orgánicos se lavan con agua (3 x 250 ml) y solución saturada de cloruro sódico (3 x 250 ml). Se secan con MgSO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente a vacío dejando un aceite oscuro (131.7 g, 93,4%) puro por cromatografía en capa final.

25

P.e. 130-133°C (0.1 torr.)

IR (CCl<sub>4</sub>)ν 3320, 2120 cm<sup>-1</sup>.

30 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)δ 4.44 (a, 1H, OCHO), 3.1-3.9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.1 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C ≡ C), 1.8 (t, J = 3Hz, 1H, HC ≡ C), 1.1-1.7 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-).

16-Tetrahidropirani-5-hexadecino (V, R' = THP, n=3, m=10)

35 En un matraz se condensan aprox. 1.5 l de amoníaco y se añade litio hasta color azul persistente y una pequeña cantidad (≈ 0.1 g) de nitrato férrico. Cuando el color azul desaparece se añaden pequeñas porciones de litio (en total 2.6 g, 0.37 moles) de forma que a cada adición el color de la solución evoluciona de azul intenso a lechoso (debido al amiduro de litio precipitado). Una vez añadido el litio se evapora el amoníaco a sequedad bajo atmósfera inerte (nitrógeno). Se añaden 300 ml de tetrahidrofurano seco y se  
40 baja la temperatura a -70°C con un baño externo. Se añaden 67,0 (0,25 moles) de 12-tetrahidropirani-1-dodecino disueltos en 50 ml de THF seco y se deja agitando hasta que la temperatura asciende a -25°C. Se añaden entonces 68.5 g (0.50 moles) de bromuro de n-butilo en 350 ml de HMPT recién destilada y seca. La mezcla se deja a temperatura ambiente por espacio de 2 horas y se calienta a reflujo con un baño de agua durante 2 horas más. Se deja toda la noche agitando a temperatura ambiente. Cuando se observa  
45 la desaparición del acetileno de reacción 4,5 kg de hielo y se extrae con pentano (7 × 200 ml), se lava con agua (2 × 250 ml) y con solución saturada de cloruro sódico (5 x 200 ml). Los extractos orgánicos se secan con MgSO<sub>4</sub> obteniéndose 76.2 g (94%) del producto deseado, que se purifica por cromatografía en columna de alúmina neutra (act. III) (1.2 kg).

50 IR (CCl<sub>4</sub>)ν 2920, 2840, 1030 cm<sup>-1</sup>

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)δ 4.54 (a, 1H, OCHO), 3.2-4.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.1 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C ≡ C), 1.1-1.8 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 (t, J = 6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

55 11-Hexadecinol-1-ol (VI, n = 3, m = 10)

En un matraz de 1 l se introducen 76.2 g (0.236 moles) de 16-tetrahidropirani-5-hexadecino (0.236 moles), 500 ml de metanol y 3,5 g de ácido p-toluensulfónico. Se calienta la mezcla a reflujo por espacio de 8 horas (hasta la desaparición del producto de partida). Se evapora el metanol a vacío y se trata la  
60 mezcla resultante con 2 l de agua. Se extrae con pentano (6 × 250 ml) y se lavan los extractos orgánicos con solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y, posteriormente, con solución saturada de NaCl (3 × 250 ml). Se seca la fase orgánica con MgSO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente a vacío dejando 53.5 g (95%) de 11-hexadecino

-1-ol, que puede ser usado directamente para el siguiente paso de síntesis sin necesidad de purificación.

IR (CCl<sub>4</sub>) $\nu$  3620, 3340, 1030 cm<sup>-1</sup>.

5 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  3.55 (t, J = 6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>O) 2.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-C  $\equiv$  C (Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

*Acetato de 11-hexadecin-1-ilo* (I, R = CH<sub>3</sub>, n = 3, m = 10)

10 En un matraz de 1 l se introducen 53.5 g (0.224 moles) del alcohol anterior junto a 250 ml de piridina seca y 45.3 g (0.57 moles) de anhídrido acético. Se deja agitando por espacio de 6 horas a temperatura ambiente tras lo cual la mezcla de reacción se vierte sobre 2,5 kg de hielo. La solución acuosa se extrae con pentano (4  $\times$  250 ml) y se lava con solución acuosa 0.5 N de HCl y solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. El disolvente se evapora a vacío dejando el acetato buscado crudo que se purifica por cromatografía en columna (700 g de silica gel), eluyendo con hexano/éter 5/2 en porciones de 20-30 g, para obtener final-  
15 mente 56.5 g (85.5%) del acetato de 11-hexadecin-1-ilo puro.

IR (film) $\nu$  2925, 2825, 1730, 1235 cm<sup>-1</sup>

20 RMN <sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  4.05 (t, J = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C  $\equiv$  C), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 1.0-1.8 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, J = 5Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

#### *Ensayos biológicos de atracción en campo*

25 El acetato de 11-hexadecin-1-ilo ha resultado ser un potente atrayente de machos de la procesionaria del pino en ensayos biológicos de atracción en campo. El compuesto (1 mg) se ha aplicado disuelto en un disolvente apolar, como el hexano, e introducido en un vial cilíndrico de un polímero rígido como el polietileno, al que también se ha añadido un retardante de la velocidad de difusión del producto, como cera de parafina (2,5 mg). Los viales cilíndricos se colocan en el interior de una trampa seca, adecuada para capturar machos de procesionaria y diseñada por R. Montoya (Bol. Est. Cent. Ecología 13, 99-103, 30 1984) y las capturas se comparan con las alcanzadas con viales impregnados en feromona sintética. En las pruebas correspondientes se probó la efectividad de 10 viales conteniendo el acetato de 11-hexadecin-1-ilo, en comparación con el mismo número de viales con feromona sintética.

35

Atrayente	Nº total de capturas
Acetato de 11-hexadecin-1-ilo	858
Feromona sintética	1322

40

45 El número total de capturas ascendió a 858 lo que representa un 65% de efectividad en comparación con la feromona sintética que capturó un total de 1322 machos.

#### *Ensayos biológicos en electroantenograma*

50 El electroantenograma (EAG) es una técnica muy útil para la determinación y caracterización de estructuras biológicamente activas sobre receptores antenales de los insectos.

55 El acetato de 11-hexadecin-1-ilo ha resultado también ser un compuesto notablemente activo en electroantenograma. Así insuflando 2 ml de aire sobre una pipeta Pasteur que contiene 1 mg del atrayente, se produce una despolarización de la antena de un macho de 1.39 mV (media de 10 machos) lo que representa un 60% de la respuesta inducida por la misma cantidad de feromona sintética (2.31 mV).

60

## REIVINDICACIONES

1. "Procedimiento para la preparación por síntesis de ésteres acetilénicos disustituídos lineales", de fórmula general I



I

10 donde m puede tener los valores 8-12, preferentemente 10, n puede tener los valores 2-6, preferentemente 3, y R puede significar un alquilo lineal o ramificado, de cadena corta, preferentemente metilo, y **ca-**  
**racterizado** porque dicha preparación se lleva a cabo por una secuencia de cinco pasos a partir de un  
 -haloalcohol, preferentemente  $\omega$ -bromoalcohol, de cadena lineal de 8-12 átomos de carbono; en el primer  
 15 paso de dicha secuencia el grupo hidroxilo de dicho  $\omega$  -haloalcohol se protege con un grupo protector de  
 alcoholes, resistentes frente a agentes alcalinos, tal como tetrahidropiraniolo, por reacción en presencia de  
 un catalizador ácido, preferentemente ácido p-toluensulfónico, en el seno de un disolvente inerte de tipo  
 éter, o en ausencia de disolvente, empleando un exceso del 10-20% del precursor del grupo protector, pre-  
 ferentemente dihidropirano; en el segundo paso de dicha secuencia el  $\omega$ -haloalcohol protegido se condensa  
 20 con una sal monometálica del acetileno, preferentemente una sal de litio, a temperaturas comprendidas  
 entre -100°C y 75°C, preferentemente entre 0-40°C, siendo las cantidades de reactivos empleadas equimo-  
 leculares o con un exceso del 30-50% de la sal metálica del acetilano, en el seno de disolventes de tipo éter,  
 tales como tetrahidrofurano, eter dietílico, diglimes, monoglimes, u otros activadores aniónicos,  
 tales como hexametilfosfortriamida, dimetil sulfóxido, u otros capaces de solubilizar metales alcalinos  
 o alcalinotérreos, como amoníaco líquido; en el tercer paso de dicha secuencia el producto resultante  
 25 del segundo paso se condensa, bajo las mismas condiciones de dicho paso, con un haluro de alquilo de  
 fórmula general  $\text{X}(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$ , donde n tiene el valor antes indicado y X es un halógeno, preferentemente  
 bromo; en el cuarto paso de dicha secuencia el producto resultante de la condensación se hidroliza con una  
 solución acuosa de un ácido inorgánico diluido, como ácido clorhídrico o sulfúrico, con un codisolvente  
 de tipo éter o alcohol o en presencia de un ácido orgánico fuerte, tal como ácido p-toluensulfónico, a  
 30 temperaturas comprendidas entre 0°C y la de reflujo del disolvente empleado; en el último paso dicha  
 secuencia el producto resultante de la hidrólisis se trata con agentes acilantes, preferentemente anhídrido  
 acético o cloruro de acetileno, en presencia de una amina orgánica tal como piridina, piperidina, etc., a  
 temperaturas comprendidas entre 0°C y temperatura ambiente.

35 2. Un procedimiento para la lucha o el control de infestación precoz de procesionaria del pino, *Tahumetopoea pityocampa*, **caracterizado** por el empleo de un portador inerte apropiado que contenga un  
 atrayente sexual de fórmula general I, que lo libere gradualmente a la atmósfera.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho medio es un material  
 40 sólido de tipo elástico, como goma o caucho o cilindros o bolas del mismo material, en los que el atra-  
 yente sexual está combinado con disolventes, espesantes, ceras y otros medios de formulación, tales como  
 antioxidantes, absorbentes de luz UV, etc.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque los atrayentes sexuales de  
 45 fórmula general I de la presente invención se aplican convenientemente microencapsulados, por rociado  
 de suspensiones acuosas, o en medios que los contengan capaces de formar películas porosas que faciliten  
 su liberación al medio ambiente.

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, **caracterizado** porque la cantidad de  
 50 compuesto de fórmula I empleado es de 1-100 mg/Ha en aplicaciones para información del estado de  
 infestación, de 1-5 g/Ha en casos de infestación precoz y de 5-100 g/Ha, preferentemente de 10 a 50  
 g/Ha, en casos de aplicación por confusión.

55

60