

306877

27 MAR 1965

P.- 27.910

P. 1061 Sp.



Rehecha I

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

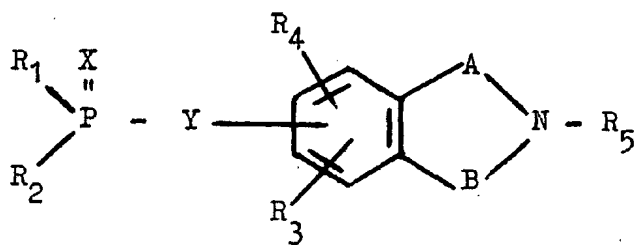
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS"

Este invento se refiere a nuevos compuestos organofosforosos útiles como pesticidas, particularmente in
secticidas y a su preparación. El invento también se re-
fiere a composiciones de tipo pesticida que contienen los
5 nuevos compuestos órgano-fosforosos y al uso de dichos
compuestos y composiciones para combatir las plagas de in
sectos y en la protección de plantas ornamentales y de co
secha del ataque de dichas plagas.

Los nuevos compuestos órgano-fosforosos del in-
10 vento, tienen la fórmula general:



5
10

en donde A representa un grupo C=O o C=S; B representa un grupo C=O, C=S, o SO₂; R₁ y R₂ representan cada uno individualmente un grupo alquilo o alcoxi; R₃ y R₄ cada uno individualmente representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo nitro o alquilo; R₅ representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, o un grupo alcoxi; y X e Y, cada uno individualmente, representan un átomo de oxígeno o azufre.

15
20
25

Los grupos representados por R₁ y R₂ son preferiblemente grupos alquilo o alquiloxi ramificados o no ramificados, que contienen 1-4 y más preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono. Cuando R₃ y/o R₄ representa(n) un(s) grupo(s) alquilo, este(estos) grupo(s) preferiblemente contiene(en) 1-4 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos representados por R₅ pueden tener un carácter alifático, ciclo-alifático, aromático, o alifático-aromático. Puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo, alquenilo, alcadienilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, aralquilo, o alcarilo, sustituido o no sustituido.

30

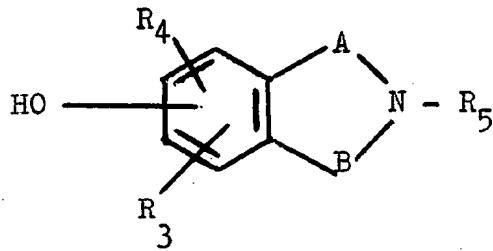
Los grupos hidrocarbilos no sustituidos preferidos, representados por R₅ son los grupos alquilo y alquenilo ramificados o no ramificados que contienen 1-8 átomos de carbono, por ejemplo los grupos, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, alilo, n-butilo, butilo secundario,

306877



butilo terciario, isobutilo, butenilo, amilo, amilo secundario, pentenilo, exilo, y octilo, y los grupos cicloalquilo, arilo, aralquilo, y alcarilo que contienen hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, los grupos ciclopentilo, cicloexilo, fenilo, naftilo, para-difenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, etilfenilo, bencilo, metilbencilo, dimetilbencilo, y feniletilo; siendo preferido particularmente el grupo fenilo y el bencilo.

Cuando el grupo R_5 es un grupo de hidrocarburo substituido, el substituyente o substituyentes presente en este grupo puede ser por ejemplo, átomos de halógeno, azufre u oxígeno, o grupos alcoxi, cicloalquiloxi, ariloxi, alcariloxi, aralquiloxi, alquiltio, cicloalquiltio, ariltio, alcariltio, aralquiltio, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, arilcarbonilo, alcarilcarbonilo, aralquilcarbonilo, alquiloxicarbonilo, cicloalquiloxicarbonilo, ariloxicarbonilo, alcariloxicarbonilo, aralquiloxicarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alcarilsulfonilo, aralquilsulfonilo, ciano, imino o nitro, o grupos representados por las fórmulas $-N \begin{matrix} R \\ / \\ R \end{matrix}$, $-CON \begin{matrix} R \\ / \\ R \end{matrix}$ o $-CONRCON \begin{matrix} R \\ / \\ R \end{matrix}$ en donde los grupos R cada uno individualmente representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo. Los radicales hidrocarbilos presentes en dichos substituyentes, contienen preferiblemente no más de 10 átomos de carbono. Substituyentes preferidos son el átomo de fluor, cloro, y bromo, el grupo nitro y el ciano, y los grupos alcoxi, alquiltio, alcoxilcarbonilo, alquilcarbonilo, alquilamino, y dialquilamino, que contienen hasta cuatro átomos de carbono en los radicales alquilo y los grupos aralquiloxicarbonilo que con-

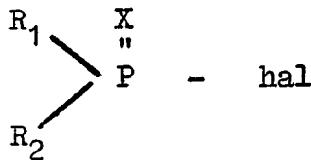


II

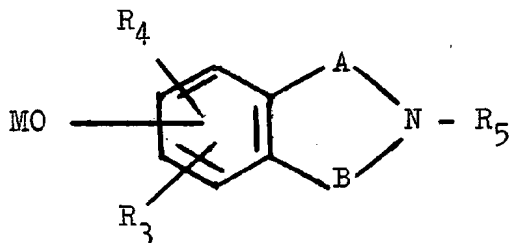
10 en donde A, B, R₃, R₄ y R₅ tienen los significados especificados antes dichos en la memoria, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno, preferiblemente un carbonato de metal alcalino o alcalino-térreo, o una base nitrogenada, por ejemplo, piridina, lutidina, amoníaco, trietilamina.

Alternativamente, según el invento, los nuevos compuestos pueden prepararse por reacción de un compuesto que tienen la fórmula:

15



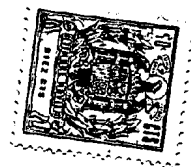
20 en donde R₁, R₂, X y hal tienen los significados especificados antes en la memoria, con un compuesto que tienen la fórmula:



III

30 en donde A, B, R₃, R₄, y R₅ tienen los significados especificados antes en la memoria, representando M un metal alcalino o alcalino-térreo o amonio. Los compuestos que tienen la fórmula III, en donde M representa un metal al-

396877



calino, se preparan preferiblemente por reacción de un compuesto que tiene la fórmula II con un alcóxido del metal alcalino en un alcohol que se corresponde con el alcóxido, por ejemplo CH_3ONa en metanol o $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en etanol.

5 Las anteriores reacciones de fosforilación, se llevan a cabo preferiblemente en un medio de reacción de líquido inerte que puede ser un disolvente para los reaccionantes o para los productos que se deseen o, preferiblemente para ambos. Son especialmente apropiadas para este fin, las cetonas alifáticas, tales como la acetona, metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona. Otros medios de reacción de líquidos inertes apropiados son, por ejemplo, el benceno, eter dietílico, eter diisopropílico, tetrahidrofurano, cloroformo y tetracloruro de carbono. Los reaccionantes se emplean preferiblemente en cantidades substancialmente equimolares. Las reacciones se pueden llevar a cabo a una temperatura entre 0 y 150°C . La reacción del compuesto II con el compuesto $\text{R}_1\text{R}_2\text{P(X)hal}$ se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 50 y 100°C .

20 La mezcla de reacción obtenida en las reacciones de fosforilación, se puede preparar en una forma convencional. Así, cuando la reacción se ha efectuado en presencia de un disolvente miscible con agua tal como acetona, la mezcla de reacción se puede verter en agua y extraerse el producto de reacción con un disolvente apropiado, por ejemplo, eter, cloroformo, cloruro de metileno o benzol. Alternativamente, la mezcla de reacción se puede filtrar para separar el haluro precipitado, pudiendo entonces separarse por destilación el disolvente, y el producto residual se recoge en un disolvente no miscible con

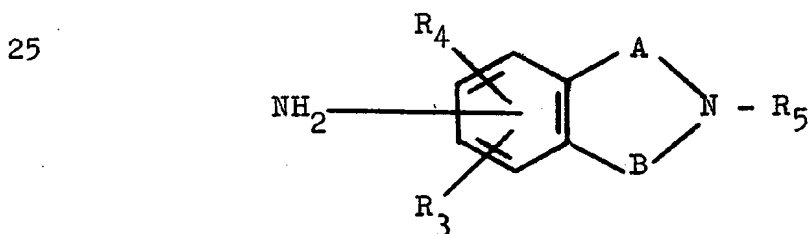
25

30

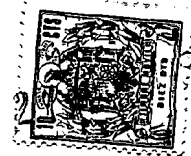


agua, como se mencionó anteriormente. La solución se puede entonces lavar con agua, y si se desea, con una solución acuosa diluida de un alcali, por ejemplo, bicarbonato sódico o hidróxido sódico, secada y separado el disolvente. En muchos casos el producto obtenido de esta forma es suficientemente puro. Sin embargo, si se desea, puede purificarse, por ejemplo, por recristalización a partir de un disolvente apropiado, tal como, por ejemplo, exano, petróleo, eter, metanol, isopropanol, o metil-isobutilcetona, o por medio de la cromatografía, por ejemplo en una columna de gel de sílice.

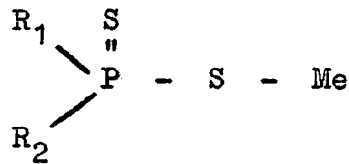
Los nuevos compuestos que tienen la fórmula general anterior I, en donde Y representa un átomo de azufre, pueden prepararse fosforilando un compuesto que tenga la fórmula II, pero que contenga un grupo -HS en vez del grupo -OH, o un compuesto que tenga la fórmula III pero que contenga un grupo MS en vez del grupo -MO, en la misma forma como se describe antes para los compuestos fenólicos II y III respectivamente. Otro método apropiado para preparar compuestos que tienen la anterior fórmula general I en donde lo mismo X que Y representan un átomo de azufre, comprende reaccionar el fluoborato de diazonio de un compuesto que tiene la fórmula



30 en donde A, B, R₃, R₄ y R₅ tienen los significados indica



dos anteriormente, con un compuesto que tiene la fórmula



5

en donde R_1 y R_2 tienen los significados indicados anteriormente y Me representa un metal alcalino. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente apropiado, por ejemplo acetona, a elevada temperatura, por ejemplo, 50°C aproximadamente.

10

Los compuestos del invento son valiosos insecticidas que son activos contra una amplia serie de especies de insectos y organismos animales afines, que pertenecen a las clases relacionadas de artrópodos, tales como por ejemplo, moscas, mosquitos, orugas gorgojos, áfidos, escarabajos, mitas, mitas de arañas. Sin embargo, no todos los compuestos tienen el mismo tipo de actividad. Por ejemplo, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-bencil-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(3,4-diclorobencil)-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(2,4-diclorobencil)-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(2-clorobencil)-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(4-clorobencil)-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(4-nitrobencil)-1,3-isoinoldiona y la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(3-nitrobencil)-1,3-isoinoldiona son en particular muy activas contra la larva del mosquito y escarabajos y extremadamente activa contra las orugas. La 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-fenil-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(4-clorofenil)-1,3-isoinoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-

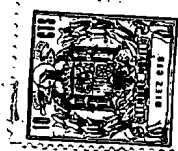
15

20

25

30

306877



-2-(4-nitrofenil)-1,3-isoindoldiona, la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(3-clorofenil)-1,3-isoindoldiona y la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(2-metilfenil)-1,3-isoindoldiona son en particular muy activas contra las moscas, escarabajos y orugas, siendo el compuesto 4-clorofenil extremadamente activo contra las orugas. La mayor parte de los compuestos antes mencionados específicamente, tienen una toxicidad baja para mamíferos. Además, la 5-dietoxifosfiniloxi-2-metil-1,3-isoindoldiona y la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-metil-isoindoldiona son particularmente activas contra las larvas del manchador del algodón, representativo de pes-tes importantes de planta de heteróptero, tal como los cápsidos del cacao, una plaga perjudicial en el oeste de Africa.

Según otro aspecto del invento, las composiciones pesticidas comprenden un compuesto de la fórmula general especificada antes en la memoria, como ingrediente activo. Las composiciones pueden comprender, además del pesticida, un agente de superficie activa, o un portador o ambos, un agente de superficie activa y un portador.

El término "portador" como se usa en la memoria, significa un material que puede ser inorgánico u orgánico y sintético o de origen natural, con el cual se mezcla la substancia activa o formulada para facilitar su almacenamiento, transporte y manejo, o su aplicación a la planta, simiente, suelo u otro objeto a ser tratado. El portador puede ser un sólido, un líquido o un gas comprimido.

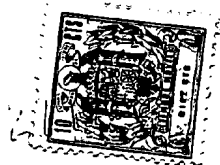
El material portador puede ser cualquiera de los materiales portadores aplicados corrientemente en la formulación de pesticidas. Ejemplos de materiales portadores



sólidos apropiados son el talco, yeso, diatomita, silicatos, pirofilita, arcillas de los grupos de la montmorillonita y caolinita, cal, harina de madera, azufre, carbón; resinas tales como por ejemplo, policloruro de vinilo y polímeros y copolímeros de estireno, ceras, y fertilizantes sólidos. Ejemplos de material portador líquido apropiado son el agua, los aceites de pulverización de petróleo de horticultura convencionales, hidrocarburos aromáticos tales como por ejemplo el benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, e isodureno, fracciones de alquitrán de hulla, destilados de petróleo de obtención directa, aceites hidrocarbonados a partir de cracking térmico, catalítico, platformados, gas-oil refinado, fracciones de aceite lubricante de alumbrado, queroseno refinado, aceites vegetales y animales, y disolventes orgánicos tales como por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, alcohol amílico, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, glicoles, éteres de glicol, polialquilen glicol éteres y ésteres e hidrocarburos clorados.

El agente de superficie activa, puede ser cualquiera de los agentes de superficie activa aplicados convenientemente en la formulación de pesticidas. Ejemplos de agentes de superficie activa apropiados son los sulfonatos de alcohilarilo, los sulfatos alquílicos que contienen por lo menos 10 átomos de carbono en las moléculas, los alquilaril polioxietilen glicol éteres, ésteres de sorbita de ácidos grasos de por lo menos 10 átomos de carbono en la molécula, sulfonatos de alquilamida y los productos de condensación del óxido de etileno con ésteres de ácido graso, por ejemplo el ester del ácido oleico del anhídrido-

306877



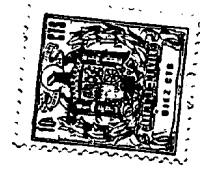
sorbitol. Aunque no sólo pueden usarse agentes de superficie activa, no sólo anionica sino también catiónica, son preferidos los agentes de superficie activa no iónicos.

5 Las composiciones del invento pueden ser concentrados, apropiados para el almacenaje o transporte y que contienen, por ejemplo, de 10 a 95% en peso de un compuesto del invento, o pueden ser composiciones diluidas que contienen, por ejemplo, de 0,00001 a 2% en peso del compuesto activo basado en el peso total de la composición.

10 Las composiciones del invento pueden formularse como polvo que comprenden una mezcla íntima de un compuesto del invento y un portador sólido finamente pulverizado, como polvos humectables que comprenden un compuesto del invento mezclado con un agente dispersante y si se desea un portador sólido finamente dividido o como concentrados emulsificables que son soluciones concentradas o dispersiones de un compuesto del invento en un líquido orgánico, 15 preferiblemente un líquido orgánico insoluble en agua, por ejemplo, una fracción de hidrocarburo del petróleo que contiene preferiblemente un agente emulsionante añadido. 20 Las emulsiones acuosas o dispersiones que contienen un compuesto organo-fosforoso como se especificó antes, se incluyen también en el propósito del invento.

25 Las composiciones del invento pueden contener, además de los compuestos organo-fosforosos pesticidas especificados anteriormente, otros ingredientes, por ejemplo, agentes de pegajosidad, agentes humectantes, agentes sinérgicos, estabilizadores, o sustancias biológicamente activas, tales como otros insecticidas, fungicidas o 30 hervicidas. Así insecticidas tales, como por ejemplo, el

305871



1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil)-etano; endrin; dieldrin; aldrin; fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinilo); fosfato de O,O-dimetil-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo); fosfato de O,O-dimetil-O-[1-metil-2(1-fenilcarbetoxi)vinilo]; fosfato de O,O-dimetil-O-[2-N,N-dimetilcarbamoil-1-metilvinilo]; rotenona y pelitre pueden incorporarse en las composiciones del invento.

El presente invento se refiere también a un método de combatir los insectos que comprende poner en contacto los insectos con uno o más de los compuestos o composiciones especificadas anteriormente. Además, el invento se refiere a un procedimiento para mejorar los rendimientos de las cosechas que comprende aplicar uno o más de los compuestos o composiciones especificados anteriormente a un área de cosecha, antes o después de plantar la cosecha, o antes o después de crecer la cosecha.

Las hidroxil-1,3-isoindoldionas usadas como material de partida en las reacciones de fosforilación descritas en los ejemplos I-XI se prepararon como sigue:

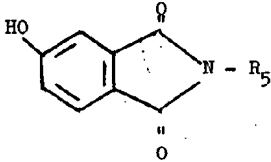
A) Los compuestos indicados en la Tabla I se prepararon mezclando soluciones en etanol de cantidades aproximadamente equimoleculares de ácido 4-hidroxi-ftálico y la amina R_5NH_2 (teniendo R_5 el significado indicado anteriormente), evaporando el etanol a presión reducida, calentando la mezcla residual a una temperatura entre 175 y 270°C durante 20 minutos, enfriándola, y purificando el producto por recristalización a partir de un disolvente apropiado.

306877

306877

13

TABLA I

 $R_5 =$	Temperatura de reacción	Disolvente usado en la cristalización	Punto de fusión
metilo	260°C	agua	238-239°C
etilo	210-220°C	agua	197-199,5°C
Propilo	180-185°C	agua	139,5-141,5°C
isopropilo	200°C	Tetracloruro de carbono	179-182,5°C
alilo	180-185°C	agua	143-144,5°C
n-butilo	180-185°C	metanol-agua	123-124°C
butilo secundario	180-185°C	agua	161,5-163°C
butilo terciario	180-185°C	metanol-agua	185-187°C
isobutilo	180-185°C	tetracloruro de carbono	144-146°C
ciclohexilo	270°C	ácido acético glacial	282-284°C
fenilo	260°C	etanol	250-252°C
2-metilfenilo	260°C	tolueno	229,5-230,5°C
3-metilfenilo	260°C	tolueno	228,5-231°C
4-metilfenilo	260°C	tolueno	249-252,5°C
3,4-dimetilfenilo	260°C	tolueno	230-232,5°C
2-clorofenilo	260°C	etanol-agua	214-217°C
3-clorofenilo	260°C	tolueno; etanol	242-244°C
4-clorofenilo	200°C	etanol; tolueno	236-238°C
2-bromofenilo	180-185°C	etanol-agua	194,5-196°C
4-bromofenilo	260°C	etanol	240-242,5°C
2,3-diclorofenilo	260°C	tolueno	256-258,5°C
2-metil-3-clorofenilo	260°C	tolueno	236,5-238°C
4-metil-3-clorofenilo	260°C	tolueno	225-227°C
2-metil-5-clorofenilo	260°C	tolueno	245-247,5°C
2-metil-6-clorofenilo	180-185°C	tolueno	158-160°C
2-metoxifenilo	180-185°C	etanol	227-227,5°C
3-metoxifenilo	180-185°C	etanol	202-204,5°C
4-metoxifenilo	200°C	etanol	248-250,5°C
2-nitrofenilo	260°C	etanol	244-247°C
3-nitrofenilo	200°C	acetona	280-282°C
4-nitrofenilo	200°C	acetona	305-307°C
3-nitro-4-metilfenilo	260°C	metil etil cetona	272,5°C
2-nitro-4-metilfenilo	260°C	tolueno	270-273°C
5-nitro-2-metilfenilo	260°C	metil etil cetona	302,5-303°C
4-nitro-2-metilfenilo	260°C	tolueno	271,5-274°C
2-cloro-4-nitrofenilo	260°C	tolueno	221-223°C
3-acetilfenilo	260°C	etanol	218-220°C
4-etoxicarbonilfenilo	260°C	tolueno	201-203°C
4-metiltiofenilo	260°C	etanol	237-238°C





B) Preparación de las 5-hidroxi-2-alcoxicarbonilmetil o aralquiloxi-carbonilmetil-1,3-isoindoldiona.

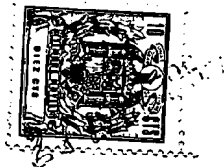
La 5-hidroxi-2-metoxicarbonilmetil-1,3-isoindoldiona se preparó como sigue:

5 Se molieron finamente 5 gramos de ácido 4-hidroxiftálico y 2 gramos de glicina conjuntamente, y la mezcla se calentó a una temperatura entre 175-180°C durante 20 minutos. Se enfrió entonces la mezcla y se disolvió en la mínima cantidad de etanol hirviendo. Se enfrió la solución y se añadió tres veces su volumen de eter. El precipitado formado se separó por filtración. El filtrado se concentró después de lo cual se separaron por cristalización nuevas cantidades de 5-hidroxi-2-carboximetil-1,3-isoindoldiona. Rendimiento total 1,3 g. (40%), punto de fusión 229-232°C.

15 Se disolvieron 2 g. de 5-hidroxi-2-carboximetil-1,3-isoindoldiona en 25 ml de metanol y se pasó cloruro de hidrógeno seco a través de la solución durante 4 horas. Entonces, se hirvió la solución durante 2 horas y se mantuvo toda la noche a la temperatura ambiente. Separando el disolvente por destilación, se obtuvo un aceite amarillo que se disolvió en 50 ml de cloroformo. La solución obtenida se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico y agua, y se secó. Separando por destilación el disolvente, se obtuvo un producto aceitoso que se cristalizó en eter de petróleo (p.eb. 40-60°C) conteniendo 1% en volumen de éter. Punto de fusión 138-140°C, rendimiento 68,5%. Punto de fusión después de la purificación en una columna de gel de sílice, 142-143°C.

30 Esterificando el 5-hidroxi-2-carboximetil-1,3-

306877



-isoindoldiona de la manera descrita anteriormente con n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, o 2-feniletanol, en vez de metanol, se obtuvieron los siguientes compuestos:

- 5 5-hidroxi-2-n-propoxycarbonilmetil-1,3-isoindoldiona, p.f. 93-95°C; 5-hidroxi-2-isopropoxycarbonilmetil-1,3-isoindoldiona, p.f. 109-112°C; 5-hidroxi-2-n-butoxycarbonilmetil-1,3-isoindoldiona, p.f. 68-74°C; 5-hidroxi-2-isobutoxycarbonilmetil-1,3-isoindoldiona, p.f. 90-93°C;
- 10 5-hidroxi-2-2-feniletotoxicarbonilmetil-1,3-isoindoldiona, p.f. 60-63°C;

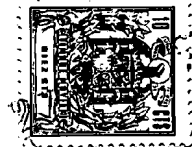
C) Preparación de las 4-hidroxi-2-alkil-1,3-isoindoldiona.

15 La 4-hidroxi-2-metil-1,3-isoindoldiona se preparó usando el método descrito en Compt. rend. 242,916(1956) reaccionando el ácido 3-nitroftálico con metilamina, reduciendo la 4-nitro-2-metil-1,3-isoindoldiona obtenida a 4-amino-2-metil-1,3-isoindoldiona, y convirtiendo este último compuesto a 4-hidroxi-2-metil-1,3-isoindoldiona

20 por diazotación seguida por reacción con ácido sulfúrico diluido caliente. El producto obtenido funde a 167,5 - 169,5°C después de su recristalización a partir de cicloexano. La 4-hidroxi-2-isopropil-1,3 isoindoldiona (punto de fusión 86-90°C después de su recristalización a partir

25 de exano) y la 4-hidroxi-2-isobutil-1,3-isoindoldiona (punto de fusión 111-117°C después de su recristalización en éter) se prepararon de manera substancialmente semejante con la excepción de que se usó isopropilamina e isobutilamina respectivamente en vez de metilamina.

30 D) La 5-hidroxi-6-nitro-2-metil-1,3-isoindoldiona y la



5-hidroxi-4-cloro-2-metil-1,3-isoindoldiona se prepararon calentando el ácido 4-hidroxi-5-nitroftálico y el ácido 4-hidroxi-3-cloroftálico respectivamente con metilamina durante una hora a 180°C. Los productos se purificaron por recristalización en metanol y fundieron a 221-223°C y 239-242°C respectivamente.

El presente invento se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

Preparación de la 5-dietoxifosfiniloxi-1,3-isoindoldiona

Se calentaron con agitación con 50 ml de metil-isobutilcetona recién destilada a 100-105°C durante 24 horas, 0,7 g. de 5-hidroxi-1,3-isoindoldiona, 0,74 g. de clorofosfato de dietilo y 0,6 g. de carbonato potásico anhidro. La mezcla de reacción se enfrió y filtró. El disolvente se separó por destilación a presión reducida, y el residuo sólido se recogió en cloroformo. La solución se filtró, se lavó una vez con 10 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1 N, y 5 veces con agua helada, y luego se seco sobre sulfato magnésico. Separando por destilación el disolvente a presión reducida, se obtuvieron 0,7 g. de un sólido amarillo pálido que mostró ser puro por análisis cromatográfico sobre papel. Rendimiento 51,4%.

Análisis:

Encontrado : C 47,4; H 5,5; P 10,5%

Calculado para $C_{12}H_{14}O_6NP$: C 48,2; H 4,7; P 10,4%

EJEMPLO II

Preparación de la 5-dietoxifosfiniloxi-2-isopropil-1,3-

300877



-isoindoldiona.

Se refluyó 1,0 g. de 5-hidroxi-2-isopropil-1,3-isoindoldiona en 30 ml. de acetona anhidra, con 0,84 g. de clorofosfato de dietilo redestilado y 0,68 g. de carbonato potásico anhidro durante 1 1/2 horas. La mezcla de reacción enfriada se filtró y el disolvente se separó por destilación. El residuo se disolvió en cloruro de metileno y la solución se lavó con agua helada y se secó sobre sulfato magnésico. Separando por destilación el cloruro de metileno, se obtuvieron 1,5 g. de un aceite marrón que mostró ser puro por análisis cromatográfico sobre papel. Rendimiento 90%.

Análisis

Encontrado : C 52,3; H 6,1; N 4,5; P 9,0%

Calculado para $C_{15}H_{20}O_6NP$: C 52,8; H 5,9; N 4,1; P 9,1%

EJEMPLO III

Empleando substancialmente el mismo método como el descrito en el ejemplo II, se prepararon los siguientes compuestos por fosforilación de la apropiada 2-(alquil-sustituído-4- o 5-hidroxi-1,3-isoindoldiona con clorofosfato de dietilo en acetona en presencia de carbonato potásico anhidro.

306877



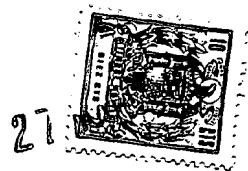
TABLA II

Compuesto	Rendimiento	Punto de fusión	Análisis
5-Dietoxifosfiniloxi-2-isobutil-1,3-isindoldiona	50,6%	aceite x)	Encontrado para $C_{16}H_{22}O_6$ NP: C 52,3; H 6,3; N 4,1; P 7,8% Calculado para $C_{16}H_{22}O_6$ NP: C 54,1; H 6,2; N 4,0; P 8,7%
4-Dietoxifosfiniloxi-2-isobutil-1,3-isindoldiona	86,5%	aceite	Encontrado : C 51,6; H 6,3; N 4,1; P 8,7% Calculado para $C_{16}H_{22}O_6$ NP: C 54,1; H 6,2; N 4,0; P 8,7%
4-Dietoxifosfiniloxi-2-isopropil-1,3-isindoldiona	70%	aceite	Encontrado para $C_{15}H_{20}O_6$ NP: C 52,9; H 6,1; N 4,3; P 9,0% Calculado para $C_{15}H_{20}O_6$ NP: C 52,8; H 5,9; N 4,1; P 9,1%
5-Dietoxifosfiniloxi-6-nitro-2-metil-1,3-isindoldiona	70%	70-71° C (Recristalizado a partir de benceno-éter de petróleo, p. de ebullición 60-80° C)	Encontrado para $C_{15}H_{15}O_8N_2$: C 43,9; H 4,3; N 7,8; P 9,1% Calculado para $C_{15}H_{15}O_8N_2$: C 43,6; H 4,2; N 7,8; P 8,7%

x) Purificado por cromatografía en una columna de gel de sílice, usando como eluyentes éter de petróleo + 50% de éter y éter.

19 Bm

306877



se filtró y el disolvente se separó por destilación a presión reducida. El aceite residual se recogió por disolución en cloruro de metileno, y la solución se lavó con 25 ml. de una solución fría de 0,2 N de hidróxido sódico, luego tres veces con agua helada, y se seca sobre sulfato magnésico. Separando por destilación el disolvente, se obtuvo finalmente un producto oleoso a 80°C y a una presión de 0,2 mm. Hg. Rendimiento 30%.

Análisis

10 Encontrado : N 4,3; P 9,6; S 10,3%
Calculado para $C_{11}H_{12}O_5SNP$: N 4,6; P 10,3; S 10,6%

EJEMPLO VI

15 Empleando substancialmente el mismo método como el descrito en el ejemplo V, se prepararon los siguientes compuestos, reaccionando la apropiada 2-alkil-substituída-4-hidroxi-1,3-isoindoldiona con fosforoclorurotionato de dimetilo en metil isobutil cetona en presencia de carbonato potásico anhidro a una temperatura de 95-100°C durante 2 1/2 horas.

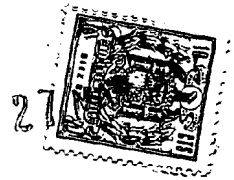
20

306877

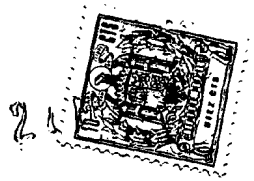
306877

TABLA III

Compuesto	Rendimiento	Punto de fusión	Análisis
4-Dimetoxifosfotioiloxi- 2-isobutil-1,3-isindoldio na	83,3%	aceite	Encontrado C 48,5; H 5,4; N 4,3% Calculado para C ₁₄ H ₁₈ O ₅ SNP: C 49,0; H 5,3; N 4,1%
4-Dimetoxifosfotioiloxi- 2-isopropil-1,3-isindoldio na	73%	aceite	Encontrado C 48,1; H 5,1; P 9,1% Calculado para C ₁₃ H ₁₆ O ₅ SNP: C 47,4; H 4,9; P 9,4%



2001 45423



EJEMPLO VII

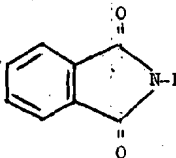
5 Empleando substancialmente el mismo método como
el descrito en el ejemplo V se prepararon los siguientes
compuestos por reacción de la apropiada 2-substituida-5-
hidroxi-1,3-isocindoldiona con fosforoclorurotionato de di
10 metilo en metil isobutil cetona en presencia de carbonato
potásico anhídrido a 90-95°C durante 1 1/2- 3 horas. En
muchos casos el producto obtenido se cristalizó a partir
de un disolvente como se indica en la Tabla IV. La estruc
tura de todos los compuestos se confirmó por análisis ele
mental.

306877

306877

24

TABLA IV

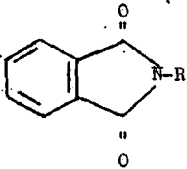
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P.S.O}-$  R=	Rendi- miento	Punto de fusión	Disolvente usado en la cristalización
metilo	81	58-60°C	hexano
etilo	81	43,5-44,5°C	hexano
propilo	41	42-44°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
isopropilo	71	64-66°C	hexano
alilo	66	35,5-37,5°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
n-butilo	63	aceite	
butilo secundario	25	38-41,5°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
butilo terciario	31	50-52°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
isobutilo	57	aceite	
ciclohexilo	36	124-127°C	isopropanol
metoxicarbonilmetilo	72,5	aceite	
n-propoxicarbonilmetilo	66	30-31°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
isopropoxicarbonilmetilo	54	aceite	
n-butoxicarbonilmetilo	90	38-40°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
isobutoxicarbonilmetilo	48	63-64°C	éter, petr. p. de ebullición 40-60°C
2-feniltoxicarbonilmetil	55	aceite	
fenilo	75	111,5-114°C	isopropanol
2-metilfenilo	53	112-114°C	"
3-metilfenilo	53	95-96°C	"
4-metilfenilo	55	97,5-99°C	"
3,4-dimetilfenilo	48	99,5-100,5°C	"
2-clorofenilo	50,5	88-90°C	"
3-clorofenilo	65	100-102°C	"
4-clorofenilo	57,5	104-107°C	"
2-bromofenilo	47	88-90°C	"
4-bromofenilo	31	108-111°C	"
2,3-diclorofenilo	9	81-84°C	"
2-metil-3-clorofenilo	25	107-109°C	"
4-metil-3-clorofenilo	49	121-122,5°C	"
2-metil-5-clorofenilo	46	119-121,5°C	"
2-metil-6-clorofenilo	30	102-104°C	"
2-metoxifenilo	59	171-173,5°C	"
3-metoxifenilo	55	87-89°C	"



306877

25

TABLA IV (Cont.)

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS.O}$ -  R=	Rendi- miento	Punto de fusión	Disolvente usado en la cristalización
4-metoxifenilo	48	117,5-120°C	metanol
2-nitrofenilo	40	117-119°C	isopropanol
3-nitrofenilo	41	156-158°C	"
4-nitrofenilo	31	142-145°C	"
3-nitro-4-metilfenilo	45	151-153,5°C	"
2-nitro-4-metilfenilo	40	87-88°C	"
5-nitro-2-metilfenilo	44	162-166°C	"
4-nitro-2-metilfenilo	43	136-138°C	"
2-cloro-4-nitrofenilo	40	112-116°C	"
3-acetilfenilo	40	102,5-104°C	"
4-etoxicarbonilfenilo	43	120-123°C	"
4-metiltiofenilo	37	103,5-105°C	"
2-metiltiofenilo	57,5	139-142°C	"
3-trifluormetilfenilo	53	136-137,5°C	"
4-cianofenilo	53	127-129°C	"
p-difenilo	46	197-199°C	metilisobutil cetona
4-acetamidofenilo	32	149-153°C	isopropanol
bencilo	73,5	aceite	
o-metilbencilo	57	aceite	
2,4-dimetilbencilo	59	97,5-99°C	metanol
3,4-dimetilbencilo	42	aceite	
2-clorobencilo	41	113,5-115°C	metanol
4-clorobencilo	30	aceite	
2,4-diclorobencilo	46	102-106°C	metanol
3,4-diclorobencilo	29	79-81°C	metanol
3-nitrobencilo	18	72-77°C	hexano
4-nitrobencilo	29	72-74°C	metanol; hexano

25 Bis

- 25 - Bis





EJEMPLO VIII

Preparación de la 5-dimetilfosfinotioiloxi-2-metil-1,3-isoindoldiona

Una solución de 1/60 moles de metóxido de sodio en 19 ml. de metanol anhidro, se añadió a 2,95 g. de 5-hidroxi-2-metil-1,3-isoindoldiona en 30 ml. de metanol anhidro. La mezcla se evaporó en vacío a sequedad, se añadió 50 ml. de acetona anhidra y la mezcla se evaporó de nuevo a sequedad a vacío. Se añadieron 50 ml. de acetona anhidra y 2,2 g. de fosfinoclorurotionato de dimetilo y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 3 horas. La reacción fue ligeramente exotérmica. Después de reposar toda la noche, la mezcla de reacción se vertió en agua y el producto precipitado se separó por filtración. Rendimiento 4,1 g. (91,5%). El producto se recristalizó en metanol obteniéndose hojuelas que tenían un punto de fusión de 147-149°C.

Análisis

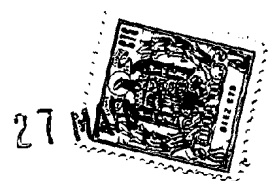
Encontrado : C 48,9; H 4,5; N 5,2; P 11,7%
 Calculado para C₁₁H₁₂O₃SNP: C 49,1; H 4,5; N 5,2; P 11,5%

EJEMPLO IX

Preparación de la 5-dimetoxifosfinotioiloxi-6-nitro-2-metil-1,3-isoindoldiona.

Se calentó 1,1 g. de 5-hidroxi-6-nitro-2-metil-1,3-isoindoldiona con agitación a reflujo con 0,7 g. de carbonato potásico anhidro y 0,8 g. de fosforoclorurotionato de dimetilo en 30 ml. de acetona anhidra durante 2 horas. La mezcla de reacción se filtró y el disolvente se separó por destilación a vacío. El residuo sólido se re-

306877



27

cristalizó en benceno/eter de petróleo (punto de ebullición 60-80°C). Rendimiento 80%; punto de fusión 146 - 147°C.

Análisis

5 Encontrado : C 38,5; H 3,5; N 8,3; P 9,4; S 9,5%
Calculado para $C_{11}H_{11}O_7SN_2P$: C 38,2; H 3,2; N 8,1;
P 9,0; S 9,3%

EJEMPLO X

10 Preparación de la 4-cloro-5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-metil-1,3-isoindoldiona.

Se agitaron a reflujo 0,5 g. de 4-cloro-5-hidroxil-2-metil-1,3-isoindoldiona con 0,4 g de fosforocloruro de dimetilo y 0,4 g. de carbonato potásico anhidro en 20 ml. de acetona anhidra durante 2 horas. La mezcla de reacción se filtró y el disolvente se separó por destilación. El residuo sólido se recrystalizó en benceno/eter de petróleo (punto de ebullición 60° - 80°C). Rendimiento 80%; punto de fusión 109-110°C.

15

20

Análisis

Encontrado : C 39,9; H 3,7; N 4,1; P 9,8; Cl 10,5%
Calculado para $C_{11}H_{11}ClO_5SNP$: C 39,4; H 3,3; N 4,2;
P 9,3; Cl 10,6%

EJEMPLO XI

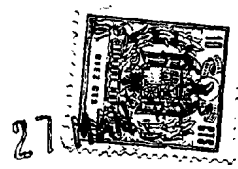
25

Preparación de la 5-dietoxifosfinotioiloxi-2-fenil-1,3-isoindoldiona.

Este compuesto se preparó empleando el mismo método que el descrito en el ejemplo V, pero usando fosforocloruro de dietilo en vez de fosforocloruro de dimetilo.

30

306877



to de dimetilo. Rendimiento 66,5%, punto de fusión 93-94,5°C después de la recristalización en etanol.

Análisis

Encontrado : C 55,3; H 4,8; N 3,8; P 8,0%

5 Calculado para $C_{18}H_{18}O_5SNP$: C 55,2; H 4,6; N 3,6; P 7,9%

EJEMPLO XII

Preparación de la 5-dimetoxifosfinotioiltio-2-metil-1,3-isoindoldiona.

10 Se suspendieron 5,5 g. del fluoborato de diazonio de la 4-amino-N-metil-ftalimida en 100 ml. de acetona anhidra y se añadió la suspensión en porciones a una solución de 3,6 g. de ditiofosfato de dimetilo y sodio en 50 ml. de acetona anhidra agitada a 50°C. La mezcla se
15 agitó además 10 minutos a 50°C y se dejó luego estar toda la noche. Se diluyó entonces con agua y se extrajo con cloroformo. El extracto se lavó con agua, se secó y el disolvente se separó por destilación. Se obtuvo el producto deseado por cristalización en exano con un rendimiento de
20 0,66 g. punto de fusión 120-124°C.

Análisis

Encontrado : C 42,0; H 4,0; N 4,4; P 9,3%

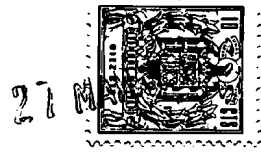
Calculado para $C_{11}H_{12}O_4S_2NP$: C 41,6; H 3,8; N 4,4; P 9,8%

EJEMPLO XIII

Preparación de la 6-dietoxifosfiniloxi-N-metilsacarina.

25 Se agitaron a reflujo 1,5 g. de 6-hidroxi-2-metil sacarina con 30 ml. de acetona anhidra y 1,22 g. de fosforoclorhidrato de dietilo y 0,98 g. de carbonato potásico anhidro durante 2 horas. La mezcla de reacción se fil
30

306877



tró y el disolvente se separó a presión reducida. El resi
 duo se disolvió en cloruro de metileno, la solución se la
 vó con agua helada y se secó sobre sulfato sódico. Sepa-
 rando por destilación al disolvente, se obtuvieron 2,4 g.
 5 de un aceite ambar. Rendimiento 97%.

Análisis

Encontrado : C 41,2; H 4,9; N 4,4; S 9,1; P 8,8%

Calculado para $C_{12}H_{16}O_7SNP$: C 41,3; H 4,6; N 4,0; S 9,2;
 P 8,9%

10

EJEMPLO XIV

Preparación de la 6-dimetoxifosfinotioiloxi-N-metilsaca-
rina.

Este compuesto se preparó por el mismo método
 15 empleado en el ejemplo XIII, usando fosforocloruro de
 de dimetilo en vez de fosforoclorhidrato de dietilo. El
 producto crudo se recristalizó en etanol. Punto de fusión
 124-125°C.

Análisis

20 Encontrado : C 35,8; H 3,7; N 4,1; S 18,7; P 9,3%

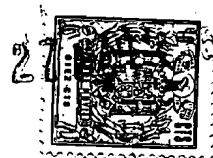
Calculado para $C_{10}H_{12}O_6S_2NP$: C 35,6; H 3,6; N 4,2;
 S 19,0; P 9,2%

EJEMPLO XV

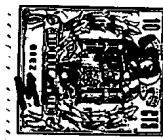
25 La actividad insecticida de los compuestos obte-
 nidos en los ejemplos anteriores se probó como sigue:

I. Se preparó una solución en acetona de 0,1% en peso
 del compuesto a ensayar y se recogió en una jeringa
 micrométrica. Se anestesiaron moscas caseras (musca
 30 doméstica) hembras adultas, de 2 a 3 días de edad,

306877



- 5 con dióxido de carbono, y se roció 1 gota de 1 μ de la solución de ensayo sobre el abdomen ventral de cada una, siendo tratadas 20 moscas. Las moscas tratadas se mantuvieron durante 24 horas en jarros de vidrio, conteniendo cada uno un poco de azúcar granulado como alimento para las moscas, y se registró entonces el porcentaje de individuos muertos y moribundos.
- 10 II. Se preparó una cantidad de 0,1 mm de una solución de 0,1% en peso del compuesto a ensayar en acetona, se mezcló en un vaso con 100 ml. de agua. Se añadieron 20 larvas de mosquito (Aedes aegypti), de una edad de 5 - 6 días (4ª fase) almacenándose los vasos durante 24 horas. Se registró entonces el porcentaje de larvas muertas y moribundas.
- 15 III. Los compuestos se formularon como soluciones o suspensiones en agua conteniendo 20% en peso de acetona y 0,05% en peso de Triton X 100 como agente humectante. Las formulaciones contenían 0,2% en peso del compuesto a ensayar. Plantas de nabos y habas recoñtadas a una hoja cada una, se rociaron en la superficie inferior de la hoja con la formulación anterior. El rociado se efectuó con una máquina de rociado que suministra 151 l. por 40 áreas, pasando las plantas bajo la cortina líquida sobre una cinta en movimiento. Se colocaron la larva de polilla de lomo de diamante en 4a muda (edad 8 días) (plutella maculipennis), 10 áfidos de los guisantes, (edad 6 días) (Acyrtosiphon pisum) áptero, y 10 escarabajos de la mostaza (Phaedon cochleariae), adulto de 1 - 2 semanas de edad, res-
- 20
- 25
- 30



pectivamente, sobre las hojas rociadas encerrándose entonces cada planta en un cilindro de vidrio cerrado por un extremo con una cubierta de muselina. Se hizo el recuento de la mortalidad después de las 24 horas.

5

IV. En ensayos con recipientes de vidrio de mitas de arañas rojas (Tetranychus telarius), se cortaron discos de hoja de plantas de judía francesa y se rociaron de la manera descrita en el apartado III. Una hora después del rociado, los discos se inocularon con 10 mitas adultas. Se hizo el recuento de la mortalidad, 24 horas después de la inoculación.

10

V. En ensayos contra el tintorero del algodón (Dysdercus fasciatus) se rociaron directamente 10 ninfas de la 5ª fase (edad 2-3 semanas) con formulaciones del compuesto de ensayo en agua conteniendo 10% en peso de acetona y 0,05% en peso de Triton X 100 como agente humectante. Las formulaciones contenían 0,2% en peso del compuesto de ensayo. Después del rociado, las ninfas se transfirieron a botellas con semillas de algodón húmedas como alimento, y cerradas con una capa de muselina. Se hizo el recuento de la mortalidad después de 24 horas.

15

20

Los resultados de los ensayos anteriores se resumen en la siguiente Tabla, en donde A indica 100% de mortalidad, B alguna mortalidad y C ninguna mortalidad de los insectos ensayados.

25

306877

306877

TABLA V

32

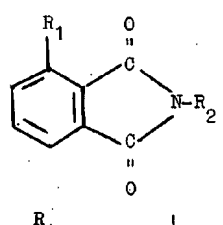
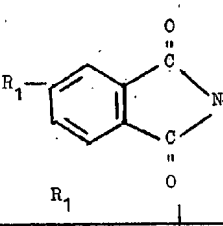
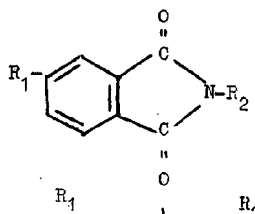
		Musca domeg tica	Aedes aegyp ti (lar- vas)	Dyser cus fascia tus	Phae- don cochlea riae	Plutella macu- lipennis	Acyr- thosi- phon pisum	Tetrany- chus telarius
R ₁	R ₂							
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O-	isopropilo	A	C		C	C	B	A
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O-	isobutilo	B	C		A	A	A	A
(CH ₃ O) ₂ P(S)O-	metilo	A	C		B	C	A	A
(CH ₃ O) ₂ P(S)O-	isopropilo	B	C		A	A	C	C
(CH ₃ O) ₂ P(S)O-	isobutilo	B	C		B	B	A	C
								
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O	H	A	C		A	A	A	A
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O	metilo	A	C	A	A	A	A	A
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O	isopropilo	A	C		A	A	A	A
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)O	isobutilo	A	C		A	A	A	A
(CH ₃ O) ₂ P(S)O	metilo	A	A		A	A	A	B
"	etilo	A	A		A	B	A	B
"	propilo	A	A		A	A	A	C
"	isopropilo	A	A		A	A	A	C
"	alilo	A	B		A	A	B	C
"	butilo	A	A		A	A	A	C
"	butilo sec.	A	C		A	A	C	C
"	butilo tert.	A	C		A	A	C	C
"	isobutilo	C	C		A	A	A	C
"	ciclohexilo	C	C		C	B	C	C
"	metoxicarbonil- metilo	A	C		A	A	C	A
"	propoxicarbonil- metilo	C	C		A	A	C	A
"	isopropoxicarbonil- metilo	C	C		C	C	C	A
"	butoxicarbonil- metilo	C	C		C	C	C	A
"	isobutoxicarbonil- metilo	C	C		A	B	C	A
"	2-feniletotoxicarbonil- metilo	B	C		A	A	B	A
"	fenilo	A	C		A	A	C	C



TABLA V (Cont.)

33

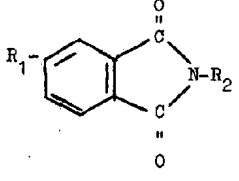
		Musca domes- tica	Aedes aegypti (lar- vas)	Dyser- cus fascia- tus	Phae- don cochlea- riae	Plutella macu- lipennis	Acyrt thosi phon- pisum	Tetrany- chus telarius
R ₁	R ₂							
(CH ₃ O) ₂ P(S)O	2-metilfenilo	A	B		A	A	C	B
"	3-metilfenilo	A	A		A	A	C	C
"	4-metilfenilo	A	A		A	A	C	C
"	3,4-dimetilfenilo	B	A		C	A	C	B
"	2-clorofenilo	A	A		A	A	B	C
"	3-clorofenilo	A	A		A	A	C	C
"	4-clorofenilo	A	A		A	A	C	C
"	2-bromofenilo	A	A		A	A	C	C
"	4-bromofenilo	A	A		A	A	B	C
"	2,3-diclorofenilo	A	A		A	A	C	C
"	2-metil-3-clorofe- nilo	A	A		A	A	C	C
"	4-metil-3-clorofe- nilo	B	C		C	B	C	C
"	2-metil-5-clorofe- nilo	A	B		A	A	C	C
"	2-metil-6-clorofe- nilo	A	A		A	A	C	C
"	2-metoxifenilo	B	A		C	C	C	B
"	3-metoxifenilo	B	A		B	A	C	C
"	4-metoxifenilo	C	A		C	B	C	B
"	2-nitrofenilo	B	A		A	A	C	C
"	3-nitrofenilo	A	A		A	A	C	C
"	4-nitrofenilo	A	B		A	A	C	C
"	3-nitro-4-metil- fenilo	B	B		B	B	C	C
"	2-nitro-4-metil- fenilo	B	A		A	A	C	C
"	5-nitro-2-metil- fenilo	B	B		A	A	C	C
"	4-nitro-2-metil- fenilo	A	B		A	A	C	B
"	2-cloro-4-nitro- fenilo	A	A		B	A	C	C
"	4-etoxicarbonil- fenilo	B	A		C	A	C	B
"	4-metiltiofenilo	A	A		A	A	C	B
"	2-metiltiofenilo	C	A		C	A	C	C
"	3-trifluorometil- fenilo	A	B		B	A	C	C
"	4-cianofenilo	A	A		A	A	C	C
"	p-difenilo	A	C		C	C	C	C



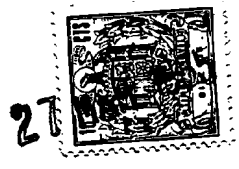
306877

TABLA V (Cont.)

34

		Musca domes- tica	Aedes aegypti (lar- vas)	Dysder- cus fascia- tus	Phae- don cochlea- riae	Plutella macu- lipennis	Acyr- thosi- phon pisum	Tetrany- chus telarius
R ₁	R ₂							
(CH ₃ O) ₂ P(S)O	4-acetamidofenilo	C	C		B	B	C	C
"	bencilo	A	A		A	A	C	C
"	4-metilbencilo	A	A		A	A	C	C
"	2,4-dimetilbencilo	A	A		B	A	C	C
"	3,4-dimetilbencilo	B	A		C	A	C	C
"	2-clorobencilo	A	A		A	A	C	C
"	4-clorobencilo	A	A		A	A	C	C
"	2,4-diclorobencilo	A	A		A	A	C	C
"	3,4-diclorobencilo	A	A		A	A	C	C
"	3-nitrobencilo	A	A		A	A	C	C
"	4-nitrobencilo	A	A		A	A	C	C
(C ₂ H ₅ O) ₂ - P(S)O	fenilo	A	A		A	A	C	B
(CH ₃ O) ₂ P(S)S	metilo	C	C		B	C	B	C
(CH ₃) ₂ P(S)O	metilo	A	C	A	A	A	A	B
5-Dimetoxifosfinotioiloxi-6-nitro- 2-metil-1,3-isoindoldiona		C	C		B	C	A	A
5-Dimetoxifosfinotioiloxi-4-cloro- 2-metil-1,3-isoindoldiona		A	B		C	C	A	C
6-Dietoxifosfiniloxi-N-metilsaca- rina		A	C		A	A	A	A
6-Dimetoxifosfinotioiloxi-N-metil- sacarina		B	A		B	C	C	C





La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 10 de Diciembre de 1963, bajo el número 48.705/63 prov. y 8 de Octubre de 1964 completa, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

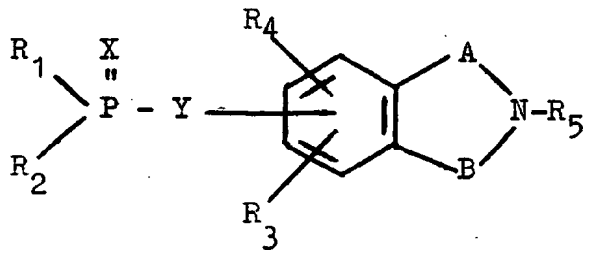
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque se preparan composiciones que contienen como ingrediente pesticida, un compuesto órgano-fosforoso que tiene la fórmula general

15

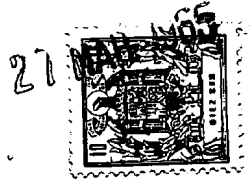


20

en donde A representa un grupo C=O o C=S; B representa un grupo C=O, C=S o SO₂; R₁ y R₂ cada uno individualmente representan un grupo alquilo o alcoxi; R₃ y R₄ cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo nitro o alquilo; R₅ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, o un grupo alcoxi; y X e Y cada uno individualmen-

25

30



te, representa un átomo de oxígeno o azufre.

2.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado por el ingrediente pesticida es un compuesto en donde los grupos representados por R_1 y R_2 son grupos alquilo o alquiloxi ramificados o no ramificados, que contienen 1-4 átomos de carbono.

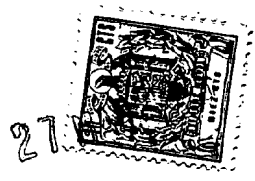
3.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 2, caracterizado porque el ingrediente pesticida es un compuesto en donde los dichos grupos alquilo o alcoxi, contienen 1 ó 2 átomos de carbono.

4.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el ingrediente pesticida es un compuesto en donde el grupo(s) alquilo representado por R_3 y/o R_4 contiene(n) 1-4 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el ingrediente pesticida es un compuesto en donde el grupo hidrocarbilo no sustituido representado por R_5 es un grupo alquilo o alquenilo que contiene 1-8 átomos de carbono, o un grupo ciclo-alquilo, arilo, aralquilo o alcari lo que contienen hasta 10 átomos de carbono.

6.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el ingrediente pesticida es un compuesto en donde el grupo hidrocarbilo no sustituido representado por R_5 es un grupo fenilo o bencilo.

7.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto en donde el substi-



tuyente o substituyentes presente en el dicho grupo hidrocarbilo substituído representado por R_5 , es (son) seleccionado a partir del grupo que está compuesto del átomo de fluor, cloro y bromo, el grupo nitro y el ciano, los grupos alcoxi, alquiltio, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilamino y dialquilamino, que contienen hasta 4 átomos de carbono en los radicales alquilos, y los grupos aralquiloxicarbonilo, que contienen hasta 10 átomos de carbono.

8.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto en donde R_5 representa un grupo alcoxi que contiene 1-8 átomos de carbono.

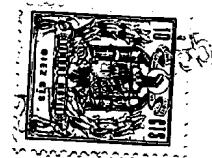
9.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y 7, caracterizado por que el ingrediente activo es un compuesto en donde el grupo hidrocarbilo substituído representado por R_5 es un grupo alcoxialquilo o alcoxicarbonilalquilo que contiene hasta 8 átomos de carbono, o un grupo fenilo o bencilo substituído con uno o más substituyentes seleccionado del grupo que está compuesto de átomos de halógeno, los grupos alquil, alcoxi y alquiltio que contienen 1-4 átomos de carbono y el grupo ciano y el nitro.

10.- Un procedimiento como se reivindicó en el punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-bencil-1,3-isoindoldiona.

11.- Un procedimiento como se reivindicó en el punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-(3,4-diclorobencil)-1,3 isoindoldiona.

12.- Un procedimiento como se reivindicó en el

306877



punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(2,4-diclorobencil)-1,3-isoindoldiona.

5 13.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(2-clorobencil)-1,3-isoindoldiona.

14.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(4-clorobencil)-1,3-isoindoldiona.

10 15.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(4-nitrobencil)-1,3-isoindoldiona.

16.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(3-nitrobencil)-1,3-isoindoldiona.

15 17.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-fenil-1,3-isoindoldiona.

20 18.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(4-clorofenil)-1,3-isoindoldiona.

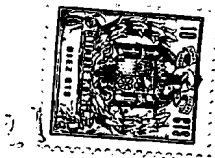
19.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(3-clorofenil)-1,3-isoindoldiona.

25 20.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifos
finotioiloxi-2-(2-metilfenil)-1,3-isoindoldiona.

21.- Un procedimiento como se reivindicó en el
punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dietoxifos-
finiloxi-2-metil-1,3-isoindoldiona.

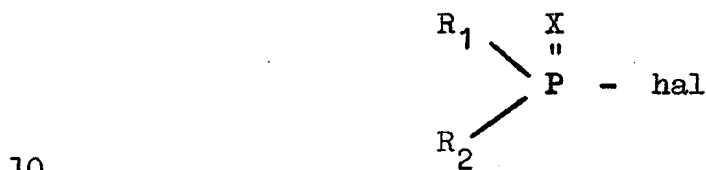
30 22.- Un procedimiento como se reivindicó en el

300877

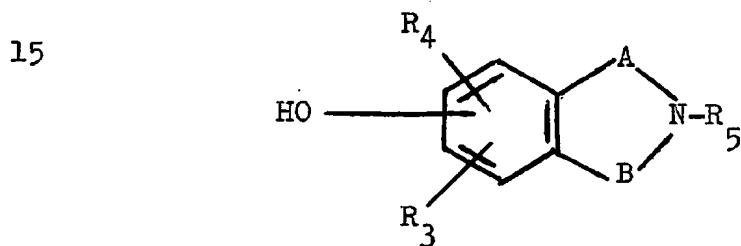


punto 1, en el que el ingrediente activo es 5-dimetoxifosfinotioiloxi-2-metil-1,3-isoindoldiona.

23.- Un procedimiento para la preparación de compuestos organo-fosforosos como se reivindicaron en cualquiera de las reivindicaciones 1-22, que comprende la reacción de un compuesto que tiene la fórmula



en donde R_1 , R_2 y X tienen los significados especificados en la reivindicación 1, y hal representa un átomo de halógeno con un compuesto que tiene la fórmula



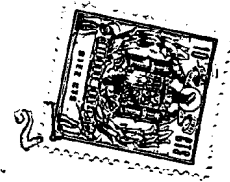
20 en donde A, B, R_3 , R_4 y R_5 tienen los significados especificados en la reivindicación 1, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno.

24.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 23, en donde hal representa un átomo de cloro.

25.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 23 ó 24, en donde el dicho aceptor de haluro de hidrógeno es un carbonato de metal alcalino o alcali notérreo, o una base nitrogenada.

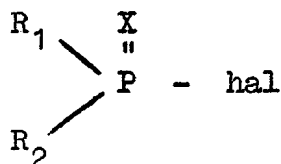
30 26.- Un procedimiento para la preparación de

306877



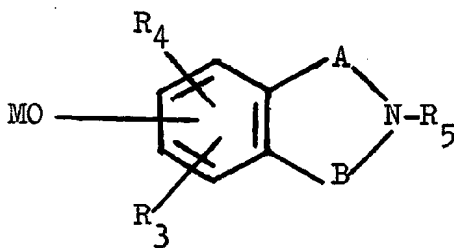
compuestos órgano-fosforosos como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-22, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula

5



en donde R_1 , R_2 , X y hal tienen los significados especificados en la reivindicación 23, con un compuesto que tiene la fórmula

10



15

en donde A, B, R_3 , R_4 y R_5 tienen los significados especificados en la reivindicación 1, y M representa un metal alcalino o alcalinotérreo, o amonio.

20

27.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 23-26, en donde la reacción se lleva a cabo en un medio de reacción líquido inerte.

25

28.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 27, en donde el dicho medio de reacción líquido inerte, es acetona, metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona.

30

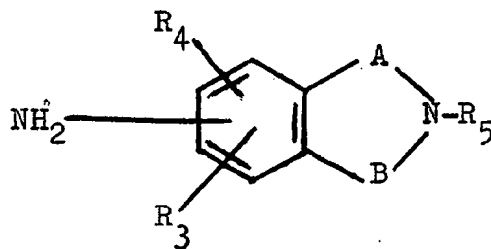
29.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 23-28, en donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 150°C.

506877

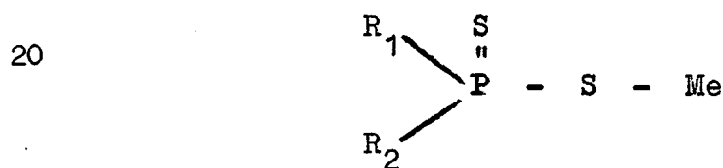


30.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 23-25, 27 y 28, en donde la reacción como se describe en la reivindicación 23, se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 100°C.

5 31.- Un procedimiento para la preparación de compuestos organo-fosforosos como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde lo mismo X que Y representan un átomo de azufre, que comprende hacer reaccionar el fluoborato de diazonio de un compuesto que
10 tiene la fórmula



15 en donde A, B, R₃, R₄ y R₅ tienen los significados especificados en la reivindicación 1, con un compuesto que tiene la fórmula



20 en donde R₁ y R₂ tienen los significados especificados en la reivindicación 1 y Me representa un metal alcalino.

25 32.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque las mismas comprenden como ingrediente activo, un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-22.

30 33.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque las mismas



comprenden como ingrediente activo un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-22, junto con un portador o un agente de superficie activa.

5 34.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque las mismas comprenden como ingrediente activo un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1-22, junto con un portador y un agente de superficie activa.

10 35.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 MAR 1965

P. A.

Alberto de Esteban
Por Poderes

306877

G.D.S. *AM Am*