



317,402

317402

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

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 PESTI
CIDAS"

La presente invención se refiere a nuevos derivados
de benzofurazano útiles como pesticidas, particularmente -
como insecticidas, y a su preparación. La presente invención
se refiere también a composiciones pesticidas que contienen
los nuevos compuestos como ingredientes activos, y al uso -
de dichos compuestos y composiciones para combatir a las -
plagas de insectos.

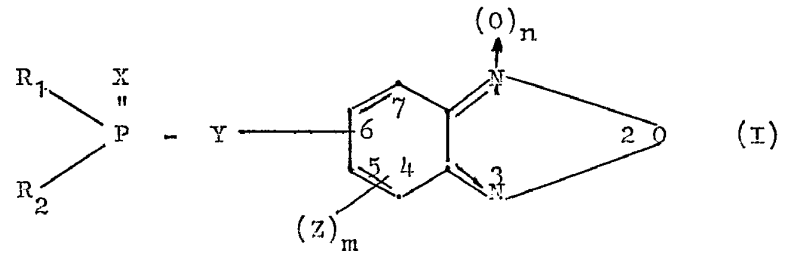
Los nuevos compuestos de la presente invención tie-

13 SEP 1963

317402

nen la fórmula general:

5



10

15

donde R_1 y R_2 representan, cada una, individualmente, un grupo alcoholo o alcoxi; X e Y representan, cada una, individualmente, un átomo de oxígeno o azufre; Z representa un grupo alcoholo o alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno o un grupo nitro; n es 0 o 1; y m es un entero comprendido entre 0 y 3; con la salvedad de que cuando m es 2 o 3 los grupos Z pueden ser iguales o diferentes y cuando n es 1 hay presente en la molécula al menos un grupo Z que sea un grupo nitro.

20

Cada uno de los grupos R_1 y R_2 contiene preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono. El átomo de halógeno representado por Z es preferiblemente un átomo de cloro o bromo

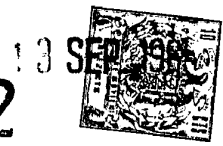
En los ejemplos se exponen ejemplos específicos de los nuevos compuestos de la presente invención.

25

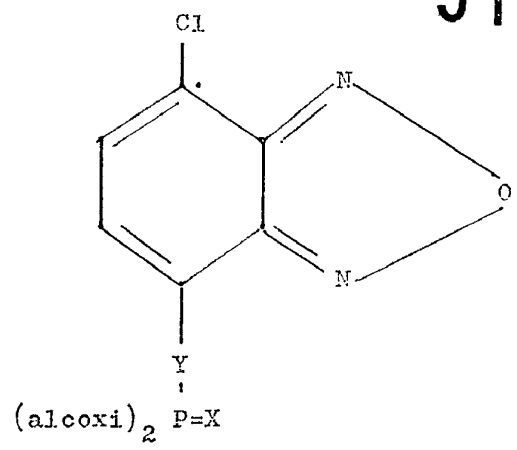
Los compuestos de la presente invención tienen gran actividad insecticida frente a una variedad de insectos, incluyendo organismos animales relacionados que pertenecen a la clase de los artrópodos, por ejemplo moscas, mosquitos, orugas, gorgojos, áfidos, escarabajos, arañas y ácaros; son insecticidas de espectro amplio. Un grupo concreto de compuestos tiene una toxicidad baja para los mamíferos. Estos compuestos tienen la fórmula general:

30

317402



5



(Ia)

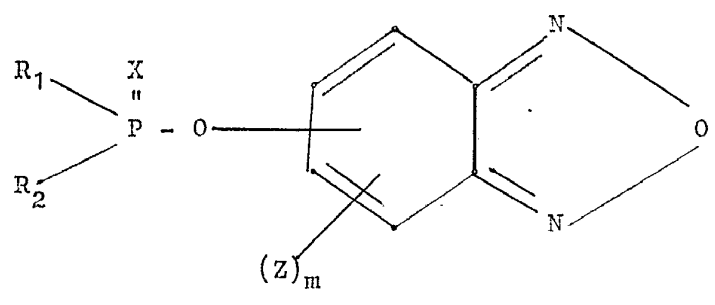
10

donde X e Y representan, cada uno, un átomo de oxígeno o azufre, y cada grupo alcoxi contiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Un compuesto particularmente preferido de este grupo es el 4-dimetoxifosfinotioloxi-7-clorobenzofurazano.

15

Según otro aspecto de la presente invención, los compuestos de organo-fósforo que tienen la fórmula:

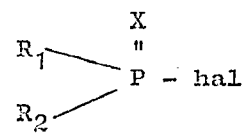
20



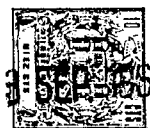
25

donde R₁, R₂, X, Z y m tienen los anteriores significados se pueden preparar por un procedimiento que comprende: hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:

30

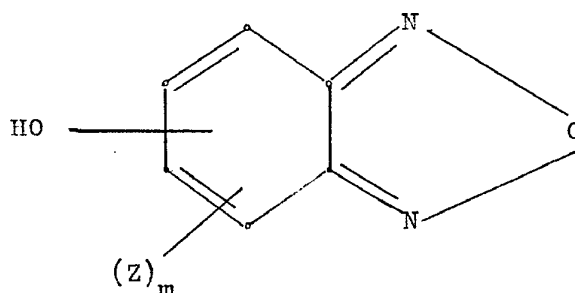


317402



donde R_1 , R_2 y X tienen los anteriores significados, y -
 hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente un -
 átomo de cloro o de bromo, con un compuesto que tiene la
 fórmula:

5



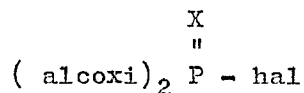
10

donde Z y m tienen los anteriores significados, en presen
 15 cia de una base, preferiblemente un carbonato de metal al
 calino o alcalinotérreo, o una base nitrogenada, por ejem
 plo piridina, lutidina o, preferiblemente, trietilamina.

20

Los compuestos preferidos que tienen la fórmula -
 Ia se pueden preparar mediante un procedimiento similar,
 que comprende: hacer reaccionar 4-hidroxi- o 4-mercapto-7-
 clorobenzofurazano con un agente de fosforilación que tie
 ne la fórmula:

25



30

donde X representa un átomo de oxígeno o azufre, y hal re
 presenta un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de
 cloro, en presencia de una base, preferiblemente una base
 tal como se ha especificado antes.

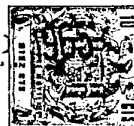
317402



Las anteriores reacciones se efectúan preferiblemente en un medio de reacción líquido inerte, que puede ser un disolvente de los reaccionantes o de los productos deseados, o, preferiblemente, de ambos. Para este fin son especialmente adecuados los disolventes cetónicos alifáticos tales como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona. Otros medios de reacción adecuados son, por ejemplo, benceno, éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahydrofurano, cloroformo, y tetracloruro de carbono. Los reaccionantes y la base se emplean preferiblemente en cantidades sustancialmente equimolares. La reacción se puede efectuar a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 50 y 100°C.

La mezcla de reacción obtenida se puede elaborar de cualquier forma usual. Así, cuando la reacción se ha efectuado en presencia de un disolvente miscible con el agua, tal como acetona, se puede verter en agua la mezcla de reacción, y extraer el producto de reacción con un disolvente adecuado, por ejemplo éter, cloroformo, cloruro de metileno o benceno. Como alternativa, se puede filtrar la mezcla de reacción para separar el haluro precipitado, después se puede separar el disolvente por destilación, y recoger el producto residual en un disolvente inmiscible con el agua, como se ha mencionado antes. Después se lava la solución con agua y, si se desea, con una solución acuosa diluida de un álcali, por ejemplo bicarbonato sódico o hidróxido sódico, y de nuevo con agua, se seca, y se elimina el disolvente. En muchos casos, el producto obtenido de esta forma es lo suficientemente puro. Sin embargo, si se desea, se puede purificar, por ejemplo por recristalización

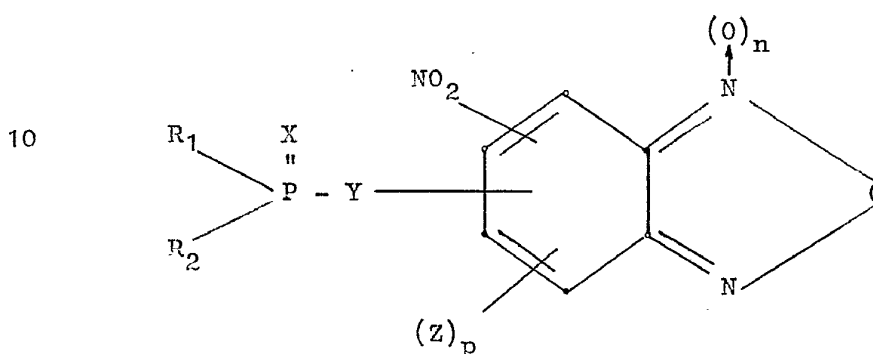
317402



con un disolvente adecuado, tal como ciclohexano o éter -
de petróleo, o mediante cromatografía, por ejemplo en una
columna de gel de sílice.

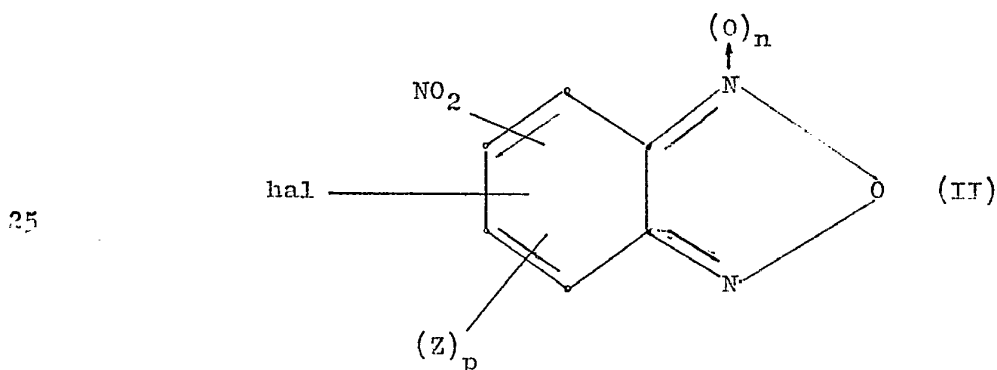
5

Según otro aspecto de la presente invención, los
compuestos de organo-fósforo que tienen la fórmula:



donde R_1 , R_2 , X, Y, Z y n tienen los anteriores significados,
y p es un entero comprendido entre 0 y 2, se pueden
preparar por un procedimiento que comprende: hacer reaccionar
un compuesto II que tiene la fórmula:

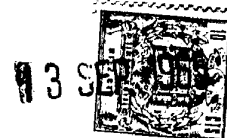
20



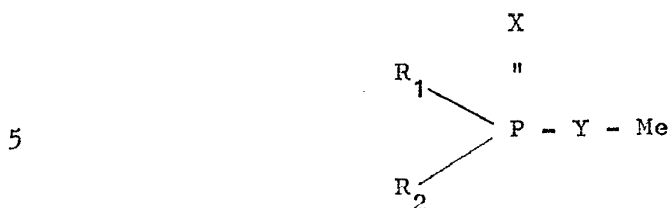
30

donde Z, p , n , y hal tienen los anteriores significados,

317402



con un compuesto que tiene la fórmula:



10 donde R_1 , R_2 , X e Y tienen los anteriores significados, y Me representa un metal alcalino o alcalinotétreo, preferi-
blemente sodio o potasio, o amonio.

15 La reacción se efectúa preferiblemente en un disolvente inerte, preferiblemente un disolvente cetónico alifá-
tico, por ejemplo metiletilcetona, metilisobutilcetona y, preferiblemente, acetona. La reacción se efectúa preferi-
blemente a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, -
más preferiblemente entre 15 y 45°C. La mezcla de reacción
se puede elaborar de cualquier forma usual, por ejemplo -
separando por filtración el haluro de metal alcalino o al-
calinotétreo precipitado, separando por destilación el di-
20 solvente, disolviendo el residuo en un disolvente inmisci-
ble con el agua, por ejemplo éter dietílico, benceno o -
cloruro de metileno, lavando con agua la solución obtenida,
secándola, separando el disolvente por destilación y, si
se desea, purificando el residuo obtenido, por ejemplo me-
25 diante cristalización o cromatografía con una columna de
gel de sílice.

30 En el compuesto II, el átomo de halógeno represen-
tado por hal es muy reactivo, en vista de la presencia del
grupo nitro. Por tanto, el compuesto II es un compuesto -
intermedio muy adecuado para la preparación de derivados

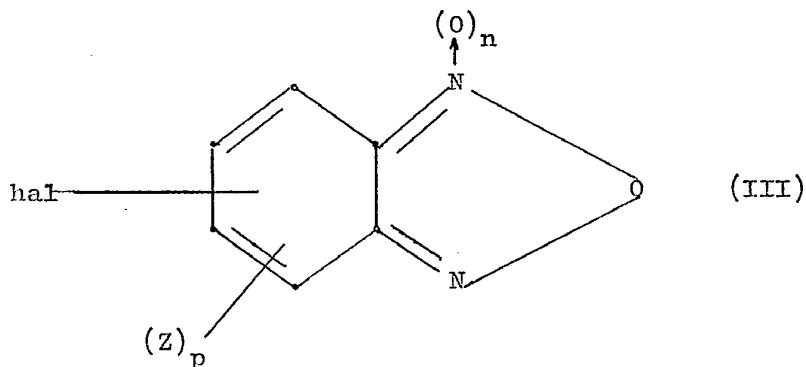
317402



del benzofurazano, en general.

El compuesto II se puede obtener, por ejemplo, ni
trando un compuesto III que tiene la fórmula:

5



10

donde Z, p, hal y n tienen los anteriores significados. -

15

La reacción se efectúa preferiblemente haciendo reaccionar
el compuesto III con ácido nítrico fumante en ácido sulfú
rico concentrado, a temperatura comprendida entre -20 y +
20°C, más preferiblemente a temperatura de aproximadamente
0°C. Se usa preferiblemente aproximadamente 1 mol de ácido
nítrico por mol de compuesto III. La mezcla de reacción se
puede elaborar de cualquier forma usual, por ejemplo ver--
tiéndola en hielo, separando por filtración el producto -
precipitado crudo, lavándolo con agua, y cristalizándolo
con un disolvente adecuado, por ejemplo etanol.

20

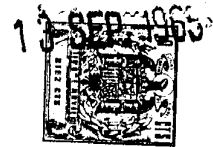
25

Los anteriores nuevos compuestos se pueden aplicar
como pesticidas de cualquier forma usual. En general se -
aplican en forma de formulaciones.

30

Según otro aspecto de la presente invención, las
composiciones pesticidas comprenden, por tanto, un compues
to de fórmula general I o Ia como ingrediente activo. Las

317402



composiciones pueden comprender, además del pesticida, un agente tensoactivo, o un vehículo, o tanto un agente tensoactivo como un vehículo.

5 El término "vehículo", tal como aquí se usa, significa un material que puede ser inorgánico u orgánico, y sintético o de origen natural, con el que se mezcla o formula la sustancia activa, para facilitar su almacenamiento transporte, manipulación, o su aplicación a la planta, terreno sembrado u otro objeto a tratar. El vehículo puede ser un sólido, líquido o gas comprimido. Son vehículos -
10 sólidos adecuados, por ejemplo, los silicatos, óxidos de silicio hidratados sintéticos, yeso, diatomita, talco, pirofilita, arcillas de los grupos de la montmorillonita o caolinita, azufre, carbono, resinas tales como policloruro de vinilo y polímeros y copolímeros de estireno, ceras, y abonos sólidos.
15

Son ejemplos de vehículos líquidos adecuados los bien conocidos aceites de petróleo para pulverizaciones hortícolas, disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes tales como metano, etanol e isopropanol, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, hidrocarburos líquidos, hidrocarburos clorados, y poliéteres y ésteres de alcoholénglicol. A menudo son adecuadas las mezclas de diferentes líquidos. Son ejemplos de gases comprimidos aquellos que se emplean normalmente en aerosoles insecticidas, por ejemplo triclóromonofluorometano o diclorodifluorometano.
20
25

El agente tensoactivo puede ser, por ejemplo, un agente humectante, un agente emulsificante o un agente dispersante; puede ser no iónico o iónico. Son ejemplos de agentes tensoactivos adecuados los productos de condensación
30

317402



sación de ácidos grasos que contienen al menos 12 átomos de carbono en la molécula, con óxido de etileno u óxido de propileno; ésteres parciales de dichos ácidos con glicerina, poliglicerina, sorbita o manita; sulfatos de alcohilo, sales de aceite de ricino sulfonado; alcoholarilsul
5 fonatos tales como dodecilbencenosulfonato sódico; produc
tos de condensación de alcoholfenoles, aminas o amidas ali
fáticas de ácidos carboxílicos alifáticos con óxido de eti
leno u óxido de propileno; y sulfonatos de alcoholamida.

10 Las composiciones de la presente invención pueden ser concentrados, adecuados para almacenamiento o trans--
porte, y que contienen, por ejemplo, de 10 a 98% en peso de un compuesto de la presente invención, o pueden ser -
composiciones diluidas que contienen, por ejemplo, de -
15 0,00001 a 10%, particularmente de 0,01 a 0,5% en peso de compuesto activo, basado en el peso total de la composi--
ción.

Por tanto, las composiciones se pueden formular e
como polvos humedecibles, polvos, gránulos, soluciones, -
20 concentrados emulsificables, emulsiones y aerosoles.

Las composiciones de la presente invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo otros pesticidas, aglutinantes o estabilizantes.

La presente invención se refiere también a un méto
25 do para combatir a los insectos, poniendo a estos insectos en contacto con uno o más de los compuestos o composiciones antes especificados. Además, la presente invención se re-
fiere a un procedimiento para mejorar los rendimientos de las cosechas, aplicando uno o más de los compuestos o com
30 posiciones, antes especificados a un área de cosechas, an



tes o después de sembrar la cosecha, o antes o después de la emergencia de la cosecha.

Los compuestos 4-hidroxibenzofurazano, 5-hidroxibenzofurazano, 4-hidroxí-7-metilbenzofurazano, 5-hidroxí-7-metilbenzofurazano, 4-bromo-5-hidroxibenzofurazano, 4-cloro-5-hidroxibenzofurazano, 4-nitro-5-hidroxibenzofurazano, 4-hidroxí-7-clorobenzofurazano y 4-mercapto-7-clorobenzofurazano, que son materiales de partida para la preparación de los compuestos fosforilados, se pueden preparar de la siguiente forma:

A) 4-hidroxibenzofurazano

Se añadieron 100 ml de HBr al 48% a 5 g de 4-metoxibenzofurazano; la mezcla se trató a reflujo durante 15 min, y luego se enfrió. El 4-hidroxibenzofurazano precipitó de la solución, y se aisló por filtración. Por recristalización con n-heptano se obtuvieron agujas blancas del compuesto deseado, que tenía un punto de fusión de 148-150°C, con rendimiento del 80%.

Análisis.- Hallado: C, 52,8; H, 2,9; N, 20,5%.

Calc. para $C_6H_4N_2O_2$: C, 52,9; H, 3,0; N, 20,6%.

B) 5-hidroxibenzofurazano

Se añadieron 100 ml de HBr al 48% a 10 g de 5-metoxibenzofurazano, y la mezcla se trató a reflujo durante 15 min, dando una solución transparente del producto desmetilado deseado. Después de enfriar, la solución se extrajo con cloruro de metileno, el extracto obtenido se lavó con agua, y al separar el disolvente por destilación quedó

317402



un material crudo que tenía un punto de fusión de 102- -
103°C. Recristalizando dos veces con cloroformo se obtu-
vieron racimos de agujas amarillas que tenían un punto de
fusión de 106-107°C. Rendimiento, 80%.

5

Análisis.- Hallado: C, 52,8; H, 2,9; N, 20,5%.

Calc. para $C_6H_4N_2O_2$: C, 52,9; H, 3,0; N, 20,6%.

C) 5-hidroxi-7-metilbenzofurazano

10

Se disolvieron 4,36 g de 2-nitro-4-metoxi-6-metila
nilina en una mezcla de 35 ml de ácido acético y 17,6 ml
de ácido sulfúrico. La solución resultante se enfrió a 0°C,
y se añadieron lentamente 1,96 g de nitrito sódico disuel-
tos en la mínima cantidad de agua. Después de agitar a 0°C
durante 15 min, se añadieron lentamente 3,52 g de azida só-
dica en 10 ml de agua. Después se diluyó la mezcla de reac-
ción con agua, para precipitar el compuesto azido. El pre-
cipitado sólido amarillo se recogió, se lavó con agua, y -
luego se disolvió en 30 ml de xileno, y se trató a reflujo
hasta que no se desprendió más hidrógeno. La solución re-
sultante se calentó con carbón, y luego se concentró para
dar un producto crudo, que, tras recristalizar con etanol,
dió óxido de 5-metoxi-7-metilbenzofurazano, que tenía un -
punto de fusión de 105-106°C, con rendimiento del 75%.

15

20

25

30

El óxido de 5-metoxi-7-metilbenzofurazano se deso-
xigenó tratando a reflujo 1,80 g de este compuesto, en -
100 ml de xileno, con 2,88 g de trifenilfosfina, durante -
2 horas. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad bajo
presión reducida, y el 5-metoxi-7-metilbenzofurazano resi-
dual se convirtió en 5-hidroxi-7-metilbenzofurazano, usan-

317402

138



do el método descrito en B). El compuesto resultante, que tenía un punto de fusión de 166-168°C, se obtuvo como agujas incoloras, con rendimiento del 85%, basado en el óxido de 5-metoxi-7-metilbenzofurazano.

5

Análisis.- Hallado: C, 55,7; H, 4,1%.

Calc. para $C_7H_6N_2O$: C, 56,0; H, 4,0%.

D) 4-hidroxi-7-metilbenzofurazano

10

Este compuesto se preparó de la misma forma que el 5-hidroxi-7-metilbenzofurazano. El producto se obtuvo como agujas incoloras, que fundían a 113°C, con rendimiento del 80%, basado en el óxido de 4-metoxi-7-metilbenzofurazano.

15

E) 4-cloro-5-hidroxibenzofurazano

20

Se disolvieron 6,6 g (0,044 moles) de 5-metoxibenzofurazano en 100 ml de tetracloruro de carbono, y se introdujo cloro en la solución, a una temperatura menor de 20°C, hasta que se obtuvo un aumento de peso de 3,15 g (0,088 moles de cloro). La solución se dejó reposar durante la noche, y el producto cristalizado se separó por filtración. Por recristalización con tetracloruro de carbono se obtuvo, con rendimiento del 60%, 4-cloro-5-metoxibenzofurazano, que tenía un punto de fusión de 131°C.

25

Análisis.- Hallado: C, 45,0; H, 2,7; Cl, 19,6%.

Calc. para $C_7H_5ClN_2O_2$: C, 45,5; H, 2,7; Cl, 19,3%.

30

Se desmetiló 4-cloro-5-metoxibenzofurazano, por el método descrito en B). Punto de fusión, 192,5°C; rendimiento

317402



to, 70%.

Análisis.- Hallado: C, 41,8; H, 2,1; Cl, 20,8%.

Calc. para $C_6H_3ClN_2O_2$: C, 42,2; H, 1,8; Cl, 20,8%.

5 F) 4-bromo-5-hidroxibenzofurazano

Se disolvieron 9,2 g (0,05 moles) de 5-metilbenzo
furazano en 100 ml de tetracloruro de carbono, se añadieron
8 g (0,1 moles) de bromo, y la solución se trató a reflujo
10 durante 2 horas. Por enfriamiento, cristalizó de la solu-
ción el 4-bromo-5-metoxibenzofurazano. Se separó por filtra-
ción, y se recrystalizó con una mezcla de benceno y éter
de petróleo. Punto de fusión, 150-151°C; rendimiento, 50%.

Análisis.- Hallado: C, 37,3; H, 2,4; Br, 34,9%.

15 Calc. para $C_7H_5BrN_2O_2$: C, 36,9; H, 2,2; Br, 35,0%.

Se desmetiló 4-bromo-5-metoxibenzofurazano, por el
método descrito en B). El producto crudo se recrystali-
zó con benceno. Punto de fusión, 189°C.

20 Análisis.- Hallado: C, 33,7; H, 1,4; Br, 37,0%.

Calc. para $C_6H_3BrN_2O_2$: C, 33,6; H, 1,4; Br, 37,1%.

G) 4-nitro-5-hidroxibenzofurazano

25 Se disolvieron 12,5 g de 5-metoxibenzofurazano en
100 ml de ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura
de -10°C, y se añadieron 3,7 ml de ácido nítrico fumante,
en un periodo de 10 min. La mezcla se agitó a -15°C duran-
te 15 min, luego se vertió sobre hielo, y el producto cru-
do precipitado se separó por filtración, Por recrystaliza-
30 ción con etanol se obtuvo 4-nitro-5-metoxibenzofurazano,

317402



con rendimiento del 80%. Punto de fusión, 117-118°C.

Análisis.- Hallado: C, 43,2; H, 2,8; N, 20,7%.

Calc. para $C_7H_5N_3O_4$: C, 43,1; H, 2,6; N, 21,5%.

5 Se obtuvo 4-nitro-5hidroxibenzofurazano, por des
metilación de 4-nitro-5-metoxibenzofurazano, por el méto
do descrito en D), pero con la salvedad de que el compues
to metoxi se trató a reflujo con HBr durante 90 min en -
lugar de 15 min. Rendimiento, 81%; punto de fusión, des-
10 pués de recristalización con cloroformo, 142°C.

Análisis.- Hallado: C, 39,8; H, 1,8; N, 22,6%.

Calc. para $C_6H_3N_3O_4$: C, 39,8; H, 1,7; N, 23,2%.

H) 4-clorobenzofurazano

15 Se desoxigenó el óxido de 4-clorobenzofurazano,
mediante trifenilfosfina, usando el método descrito en C).
El producto se purificó por sublimación a 110-120°C, a 0,5
mm Hg de presión. Rendimiento, 75%; punto de fusión, 85°C.

20 I) 4-hidroxi- y 4-mercapto-7-clorobenzofurazano

Estos compuestos se pueden preparar calentando -
primero 4,7-diclorobenzofurazano con una mezcla de un me
tal alcalino y un alcohol, o alcoholitio, que contenga de
1 a 4 átomos de carbono, para formar 4-alcoxi- o 4-alco-
25 hilitio-7-clorobenzofurazano, y, después, desalcoholando
este compuesto, para dar 4-hidroxi- o 4-mercapto-7-cloro
benzofurazano. El metal alcalino es preferiblemente sodio
o potasio; el alcohol es preferiblemente metanol o etanol.
La desalcoholación se puede efectuar por cualquiera de -
30 los métodos conocidos en el ramo de la química, por ejem

317402

13



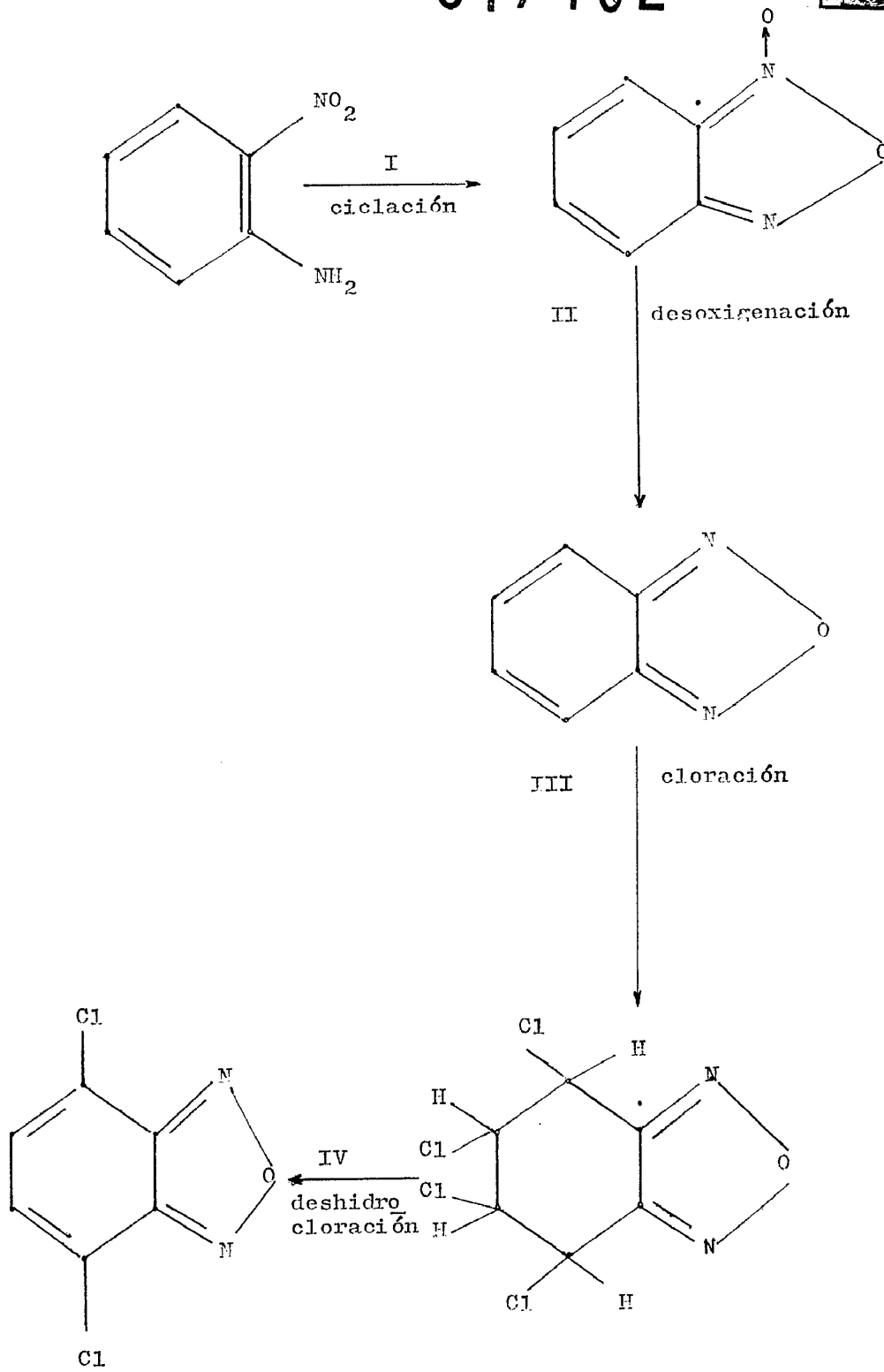
plo por acción de bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno o tribromuro de bromo, y preferiblemente a temperatura elevada. Los métodos adecuados de desalcoholación - se han ejemplificado antes, en A) y B).

5 Se cree que el 4-hidroxi-7-clorobenzofurazano, - 4-mercapto-7-clorobenzofurazano, 4-alcoxi-7-clorobenzofurazano y 4-alcohiltio-7-clorobenzofurazano son compuestos nuevos.

10 El 4,7-diclorobenzofurazano, que es el material de partida para la preparación de 4-hidroxi- o 4-mercapto-7-clorobenzofurazano, se puede preparar convenientemente a partir de o-nitroanilina, según el siguiente esquema de reacción:

317402

139



317402



Los métodos usados en las etapas I y II se han ejemplificado antes, en C), mientras que los métodos usados en las etapas III y IV están descritos por Hammick en J. Chem. Soc., 1931, pág. 3308.

5 La preparación de 4-hidroxi-7-clorobenzofurazano se ilustra más por lo que sigue. (las partes en peso, p, y las partes en volumen, v, tienen la misma relación que hay entre el kilogramo y el litro):

10 A una solución de sodio (0,46 p, 0,02 moles) en metanol (12 v), se añadió 4,7-diclorobenzofurazano (3,8 p, 0,02 moles). La mezcla se calentó en un recipiente de vidrio herméticamente cerrado, durante 16 horas. Después se vertió el contenido en agua (200 v), y el precipitado resultante se separó por filtración, se lavó con agua y
15 finalmente se recristalizó con etanol, dando agujas, de color amarillo pálido, de 4-metoxi-7-clorobenzofurazano; punto de fusión, 141,5°C; rendimiento, 85%.

Análisis.- Hallado: C, 45,7; H, 2,8; Cl, 18,9%.

20 Calc. para $C_7H_5N_2O_2Cl$: C, 45,4; H, 2,7; Cl, 19,2%.

Una mezcla de 4-metoxi-7-clorobenzofurazano -
(11,3 p, 0,061 moles) y bromuro de hidrógeno al 48% -
(80 v), se calentó en un baño de aceite hasta 136°C. Se
desprendió rápidamente bromuro de metilo, que se recogió
25 en un colector de dióxido de carbono/acetona. Cuando la temperatura llegó a 130°C, la mezcla de reacción se hizo transparente. Se dejó la mezcla a reflujo durante 10 min, y luego se enfrió, dando un sólido amarillo cristalino. El producto se separó por filtración, se lavó con agua,
30 y luego se recristalizó con cloroformo, dando 4-hidroxi-



7-clorobenzofurazano; punto de fusión, 132°C; rendimiento, 60%.

Análisis.- Hallado: C, 42,4; H, 1,8; Cl, 20,9%.

Calc. para $C_6H_3N_2O_2Cl$: C, 42,1; H, 1,8; Cl, 19,7%.

5

Ejemplo 1

Preparación de 5-dietoxifosfiniloxibenzofurazano

10 Se agitó y trató a reflujo durante 2 horas una mezcla de 2,72 g de 5-hidroxibenzofurazano (0,002 moles), 2,76 g de carbonato potásico anhidro (0,002 moles) y 1,35 g de fosforocloridato de dietilo (0,002 moles) en 100 ml de acetona. Después de filtrar, se separó el disolvente bajo vacío, y el residuo se disolvió en cloruro de metileno. La solución se lavó con agua fría de hielo, y luego se secó sobre sulfato ácido. Separando por destilación el cloruro de metileno, bajo vacío, se obtuvo un aceite ámbar que se purificó por cromatografía en una columna de gel de sílice. Rendimiento, 95%.

15

20

Análisis.- Hallado C, 44,3; H, 5,1; N, 9,6; P, 11,4%.

Calc. para $C_{10}H_{13}N_2O_5P$: C, 44,2; H, 4,8; N, 10,3; P, 11,4%.

25

Ejemplo 2

Empleando el mismo método descrito en el Ejemplo 1, se preparó un cierto número de benzofurazanos fosforilados según la presente invención. En todos los experimentos, el 4- o 5-hidroxibenzofurazano adecuado se trató a reflujo en acetona durante 2 horas, con una cantidad

30

317402



equimolar del fosforocloridato de dialcoholo o fosforo-
cloridationato de dialcoholo adecuado, en presencia de
una cantidad equimolar de carbonato potásico anhidro. -
En la mayoría de los casos, después de separar el cloru
5 ro de metileno por destilación, quedó un producto lo su
ficientemente puro; en un caso, el producto crudo se -
cristalizó con éter de petróleo. Los experimentos se re
sumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Compuesto	Reaccionantes	Rendi- miento	Punto de fu- sión		
5-dietoxifosfiniloxi- 7-metilbenzofurazano	Fosforoclorida- to de dietilo	5-hidroxi-7-me- tilbenzofurazano	97%	Aceite	Hallad Calc.
4-dietoxifosfiniloxi- benzofurazano	Fosforoclorida- to de dietilo	4-hidroxibenzo- furazano	95%	Aceite	Hallad Calc.
5-dimetoxifosfino- tioiloxibenzo-furazano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	5-hidroxibenzo- furazano	90%	47,5-49,0°C tras recrist con éter de petróleo	Hallad Calc.
4-bromo-5-dimetoxi- fosfinitioiloxiben- zofurazano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	4-bromo-5-hidro- xibenzo-furazano	95%	Aceite	Hallad Calc.
4-cloro-5-dimetoxi- fosfinitioiloxiben- zofurazano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	4-cloro-5-hidro- xibenzo-furazano	94%	Aceite	Hallad Calc.
5-dimetoxifosfino- tioiloxi-7-metilben- zofurazano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	5-hidroxi-7-me- tilbenzofuraza- no	95%	Aceite	Hallad Calc.
4-dimetoxifosfino- tioiloxi-7-metilben- zofurazano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	4-hidroxi-7-me- tilbenzofuraza- no	96%	Aceite	Hallad Calc.
4-dimetoxifosfino- tioiloxibenzo-fura- zano	Fosforoclorida- tionato de di- metilo	4-hidroxibenzo- furazano	90%	Aceite	Hallad Calc.

to fu
in

to Hallado: C 46,2; H 5,3; P 10,6%
Calc. para $C_{11}H_{15}N_2O_5P$: C 46,2; H 5,3; P 10,8%

to Hallado: C 44,3; H 4,8; N 10,2; P 11,4%
Calc. para $C_{10}H_{13}N_2O_5P$: C 44,0; H 4,8; N 10,3; P 11,6%

,esc
rist
r de
2 Hallado: C 36,5; H 3,8; S 11,9; P 11,8%
Calc. para $C_9H_9N_2O_4PS$: C 36,9; H 3,5; S 12,3; P 11,9%

to Hallado: C 29,2; H 2,7; P 9,5; Br 21,9%
Calc. para $C_8H_8BrN_2O_4PS$: C 28,4; H 2,4; P 9,2; Br 23,6%

to Hallado: C 33,6; H 3,0; P 9,5; Cl 12,1%
Calc. para $C_8H_8ClN_2O_4PS$: C 32,6; H 2,7; P 10,6; Cl 12,1%

to Hallado: C 39,0; H 3,9; S 11,7; P 11,4%
Calc. para $C_9H_{11}N_2O_4PS$: C 39,4; H 4,0; S 11,7; P 11,3%

to Hallado: C 39,3; H 3,9%
Calc. para $C_9H_{11}N_2O_4PS$: C 39,4; H 4,0%

to Hallado: C 36,9; H 3,8; S 12,7; P 11,7%
Calc. para $C_8H_9N_2O_4PS$: C 36,9; H 3,5; S 12,3; P 11,9%

21

POOR
QUALITY



Ejemplo 3

Preparación de 5-dimetilfosfinotiooiloxibenzofurazano

A una solución de 2,7 g de 5-hidroxibenzofurazano
 5 y 2,6 g de cloruro fosfínico de dimetilo en 50 ml de éter
 seco se añadieron 2,0 g de trietilamina. Después se dejó -
 reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas,-
 luego se filtró, y se separó el disolvente por destilación.
 El residuo se recrystalizó con ciclohexano, dando agujas in
 10 coloras. Rendimiento, 90%; punto de fusión, 110-111°C.

Análisis.- Hallado: C, 42,4; H, 4,1; S, 13,8; P, 13,8%

Calc. para $C_8H_9N_2O_2PS$: C, 42,1; H, 4,0; S, 14,0; P, 13,6%

Ejemplo 4

15

Preparación de 5-dietilfosfinotiooiloxibenzofurazano

Este compuesto se preparó usando el mismo método -
 descrito en el Ejemplo 3, usando cloruro tiofosfínico de -
 dietilo. La recrystalización con ciclohexano dió un produc
 20 to que fundía a 36,5-38,5°C. Rendimiento, 80%.

Análisis.- Hallado C, 46,5; H, 5,4; S, 12,8; P, 12,2%

Calc. para $C_{10}H_{13}N_2O_2P_2S$: C, 46,8; H, 5,1; S, 12,5; P, 12,1%

25

Ejemplo 5

Preparación de óxido de 4-dietoxifosfinotiooil-5(7)-nitro
benzofurazano

Se disolvieron 17,0 g (0,1 moles) de óxido de 4-clo
 30 robenzofurazano en 100 ml de H_2SO_4 conc., a 0°C. A la solu

317402



5 ción obtenida se añadieron gota a gota 4,4 ml de HNO₃ fumante, en un periodo de 15 min, a una temperatura de 0°C. Después se dejó reposar la mezcla de reacción durante 45 min, y luego se vertió sobre hielo. El óxido de 4-cloro-5(7)-nitrobenzofurazano crudo se separó por filtración, se lavó con agua y se recristalizó con etanol. Punto de fusión, 138-138,5°C. Rendimiento, 65%

Análisis.- Hallado: C, 33,0; H, 1,0; Cl, 16,9%.

10 Calc. para C₆H₂ClN₃O₄: C, 33,4; H, 0,9; Cl, 16,5%.

Una solución de 2,2 g de ditiofosfato de dietilo sodio en 50 ml de acetona se añadió a una solución de 2,15 g de óxido de 4-cloro-5(7)-nitrobenzofurazano en 50 ml de acetona, y la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de separar por filtración el precipitado sólido, y de evaporar la acetona, el residuo obtenido se disolvió en benceno. La solución se purificó por cromatografía en una columna de gel de sílice, usando benceno como eluyente. Separando el benceno por destilación, se obtuvo óxido de 4-dietoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano, con rendimiento del 73%. Punto de fusión tras recristalización con ciclohexano/benceno, 70-71°C.

Análisis.- Hallado C, 33,0; H, 3,5; S, 17,8; P, 8,7%

25 Calc. para C₁₀H₁₂N₃O₆PS₂: C, 32,9; H, 3,3; S, 17,6; P, 8,5%.

Ejemplo 6

Preparación de óxido de 4-dimetoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano

30 Este compuesto se preparó a partir de óxido de 4-clo



ro-5(7)-nitrobenzofurazano, por el mismo método usado en el Ejemplo 5, usando difiofosfato de dimetilo sodio. Punto de fusión tras recristalización con una mezcla de cloruro de metileno y hexano, 105,5-106°C.

5

Análisis.- Hallado: C, 28,9; H, 2,8; S, 18,5; P, 9,4%.

Calc. para $C_8H_8N_3O_6PS_2$: C, 28,5; H, 2,4; S, 19,0; P, 9,2%.

Ejemplo 7

10

Preparación de 4-dietoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano

Se disolvieron 12 g de 4-clorobenzofurazano en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado, a 0°C. Se añadió lentamente, durante 15 min, una cantidad de 2,5 ml de ácido nítrico fumante, y la mezcla se agitó a 0°C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se vertió sobre hielo machacado, los productos precipitados se separaron por filtración, y se lavaron con agua. Después de recristalizar con etanol se obtuvo 4-cloro-5(7)-nitrobenzofurazano, con rendimiento del 88%; punto de fusión, 99-100°C.

15

20

Análisis.- Hallado: C, 36,4; H, 1,0; Cl, 17,9%

Calc. para $C_6H_2ClN_3O_3$: C, 36,1; H, 1,0; Cl, 17,8%.

25

Una solución de 2,2 g de ditiofosfato de dietilo se dio en 20 ml de acetona se añadió a una solución de 2 g de 4-cloro-5(7)-nitrobenzofurazano en 30 ml de acetona. La mezcla se dejó reposar durante 4 horas a temperatura ambiente, y luego se filtró para separar el cloruro sódico precipitado. El disolvente se separó por destilación, y el acei

30

317402 13



5 te residual se disolvió en cloruro de metileno. La solución obtenida se lavó con agua, se secó, y el disolvente se separó por destilación. El residuo se purificó por cromatografía en una columna de gel de sílice, dando un aceite ámbar ligero. Rendimiento, 90%.

Análisis.- Hallado: C, 34,4; H, 3,6; S, 18,2; P, 9,3%.

Calc. para $C_{10}H_{12}N_3O_5PS_2$: C, 34,4; H, 3,4; S, 18,4; P, 8,9%.

10

Ejemplo 8

Preparación de 4-dimetoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano

15 Este compuesto se preparó a partir de 4-cloro-5(7)-nitrobenzofurazano, por el mismo método descrito en el Ejemplo 7, usando ditiofosfato de dimetilo sodio. Se obtuvo un producto puro por recristalización con una mezcla de benceno y hexano, con rendimiento del 70%. Punto de fusión, 106-107°C.

20

Análisis.- Hallado: C, 30,4; H, 2,7; S, 20,2; P, 9,6%.

Calc. para $C_8H_8N_3O_5PS_2$: C, 29,9; H, 2,5; S, 20,0; P, 9,7%.

Ejemplo 9

25 Preparación de 4-dimetoxifosfinotioiloxi-7-clorobenzofurazano

En este ejemplo, y en el siguiente Ejemplo 10, las partes en peso (p) y las partes en volumen (v) están en la misma relación que el kilogramo y el litro.

30 A una solución de 4-hidroxi-7-clorobenzofurazano (2,55 p, 0,015 moles) en metilisobutilcetona (50 v), se añadieron

317402



fosforocloridotionato de dimetilo (2,4 p, 0,015 moles) y
carbonato potásico anhidro (2,1 p, 0,015 moles). La mezcla
agitada se calentó a 110°C durante 3 horas. Después de se-
parar el material orgánico por filtración, el filtrado se
5 evaporó bajo presión reducida. El residuo se disolvió en -
cloruro de metileno, se lavó con agua de hielo, y finalmen-
te descendió por una columna corta de gel de sílice, dando
un aceite marrón ligero (4,2 p). Rendimiento, 95%.

10 Análisis.- Hallado: C, 32,6; H, 3,0; Cl, 11,1; P, 10,4%

Calc. para $C_8H_8N_2O_4PSCl$: C, 32,7; H, 2,7; Cl, 11,1; P, 10,6%

Ejemplo 10

Preparación de 4-dietoxifosfinotioiloxi-7-clorobenzofura-
15 zano

A una solución de 4-hidroxi-7-clorobenzofurazano -
(2,55 p, 0,015 moles) en metilisobutilcetona (50 v) se añu-
dieron fosforocloridotionato de etilo (2,83 p, 0,15 moles)
y carbonato potásico anhidro (2,1 p, 0,015 moles). La mez-
20 cla agitada se calentó a 110°C durante 3 horas. Después de
separar por filtración el material inorgánico, el filtrado
se evaporó bajo presión reducida. El residuo se disolvió en
cloruro de metileno, se lavó con agua de hielo, y finalmen-
te descendió por una columna corta de gel de sílice, dando
25 un aceite marrón ligero (4,6p). Rendimiento, 95%.

Análisis.- Hallado: C, 37,4; H, 3,8; P, 9,6; Cl, 11,3%

Calc. para $C_{10}H_{12}N_2O_4PSCl$: C, 37,2; H, 3,7; P, 9,6; Cl, 11,0%.

30

317402¹³



Ejemplo 11

La actividad insecticida de los compuestos obtenidos en los anteriores ejemplos se ensayó de la siguiente forma:

5

I. Se preparó una solución al 0,1% en peso, en acetona, del compuesto a ensayar, y se recogió en una jeringa micrométrica. Se anestesiaron con dióxido de carbono unas moscas domésticas (Musca domestica) hembras adultas, de 2 a 3 días de edad, y se aplicó sobre el abdomen vertebral de cada una 1 micra, 1 gota de la solución a ensayar, tratándose así 20 moscas. Las moscas tratadas se mantuvieron durante 24 horas en jarras de vidrio, conteniendo cada una un poco de azúcar granulada como alimento para las moscas, y se registró el tanto por ciento de moscas muertas y moribundas.

10

15

II. Una cantidad de 0,1 ml de una solución en acetona, al 0,1% en peso, del compuesto a ensayar se mezcló en un vaso con 100 ml de agua. Se introdujeron 20 larvas de mosquito (Aedes aegypti) de 5 a 6 días de edad (4ª fase), y los vasos se almacenaron durante 24 horas. Después se registró el tanto por ciento de larvas muertas y moribundas.

20

III. Los compuestos se formularon como soluciones o suspensiones en agua, que contenían 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. La anterior formulación se pulverizó en la superficie inferior de la hoja de unas plantas de nabo y judía ancha, que se habían podado hasta tener sólo una hoja cada una. La pulverización se efectuó con una máquina de pulve-

25

30

317402



rizar que proporcionaba 375 litros/Ha, pasando las plantas bajo la pulverización en una banda transportadora. Se dispusieron sobre las hojas sometidas a pulverización larvas de mariposa dorso de diamante (Plutella maculipennis) en su 4ª fase (8 días de edad), 10 pulgones ápteros del guisante (Acyrtosiphon pisum) de 6 días de edad, y 10 -
5 escarabajos de la mostaza (Phaedon Cochleariae) adultos, de 1 a 2 semanas de edad, respectivamente, y cada planta se encerró después en un cilindro de vidrio provisto en -
10 su extremo de una tapa de muselina. Después de 24 horas se hicieron los recuentos de mortalidad.

IV. En ensayos contra el ácaro araña roja de inver-
nadero (Tetranychus telarius), unos discos de hojas cortados de plantas de judía se pulverizaron de la forma descrita en III. Los discos se inocularon con 10 ácaros adultos 1 hora después de la pulverización. Los recuentos de mortalidad se hicieron 24 horas después de la inoculación.

Los resultados de los ensayos anteriores se resumen en la siguiente Tabla 2, donde A significa una mortalidad del 100%, B significa algo de mortalidad, y C significa ninguna mortalidad de los insectos del ensayo.



317402

TABLA II

Compuesto	Musca domestica	Aedes aegypti (larvas)	Phaedon cochleariae	Plutella maculipennis (larvas)	Acyrtosiphon pisum	Tetranychus telarius
5-dietoxifosfiniloxibenzofurazano	A	A	A	A	A	A
5-dietoxifosfiniloxi-7-metilbenzofurazano	A	B	A	B	A	A
4-dietoxifosfiniloxibenzofurazano	A	A	A	A	A	A
5-dimetoxifosfinitioiloxibenzofurazano	A	A	A	A	A	A
4-bromo-5-dimetoxifosfinitioiloxibenzofurazano	A	A	B	A	B	A
4-cloro-5-dimetoxifosfinitioiloxibenzofurazano	A	A	A	A	A	A
5-dimetoxifosfinitioiloxi-7-metilbenzofurazano	A	A	A	B	A	A
4-dimetoxifosfinitioiloxi-7-metilbenzofurazano	A	A	A	B	A	B
4-dimetoxifosfinitioiloxibenzofurazano	A	A	A	A	A	A
5-dimetilfosfinitioiloxibenzofurazano	A	C	A	A	A	A



317402

TABLA II

Compuesto	Musca domestica	Aedes aegypti (larvas)	Phaedon cochleariae	Plutella maculipennis (larvas)	Acyrtosiphon pisum	Tetranychus telarius
5-dietilfosfinitioiloxibenzofurazano	A	C	A	A	A	A
Oxido de 4-dietoxifosfinitioiloxi-5(7)-nitrobenzofurazano	A	C	A	A	A	A
Oxido de 4-dimetoxifosfinitioiloxi-5(7)-nitrobenzofurazano	C	C	C	A	A	A
4-dietoxifosfinitioiloxi-5(7)-nitrobenzofurazano	C	C	A	B	A	A
4-dimetoxifosfinitioiloxi-5(7)-nitrobenzofurazano	C	C	C	C	B	A
4-dimetoxifosfinitioiloxi-7-clorobenzofurazano	A	A	A	A	A	A
4-dietoxifosfinitioiloxi-7-clorobenzofurazano	A	A	A	A	A	A

317402

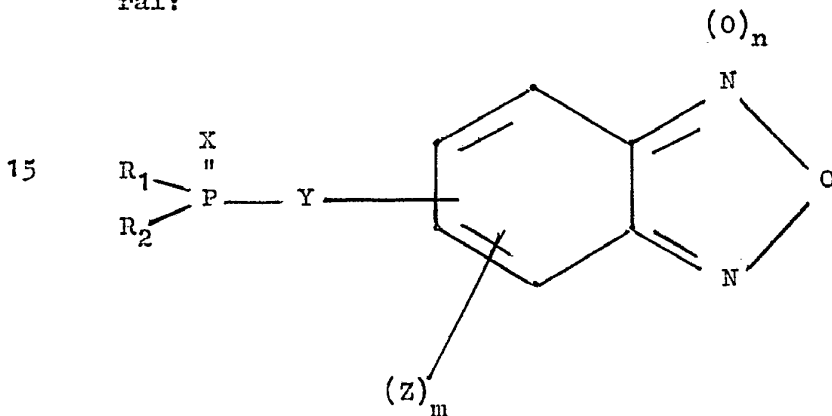


La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 14 de Septiembre de 1.964, bajo el Número 37.449/64 y 24 de Junio de 1.965 bajo el - Número 26.792/65, se acoge a los beneficios del artículo
5 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

1.- Un procedimiento para la preparación de composiciones
10 pesticidas que comprende mezclar un vehículo y/o un agente tensioactivo con un compuesto que tiene la fórmula general:



donde R_1 y R_2 representan, cada una, individualmente, un grupo alcohilo o alcoxi; X e Y representan cada una, individualmente, un átomo de oxígeno o azufre; Z representa un
25 grupo alcohilo o alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, o un grupo nitro; n es 0 o 1; y m es un entero comprendido entre 0 y 3; con la salvedad de

317402



que cuando m es 2 ó 3, los grupos Z pueden ser iguales o diferentes, y de que cuando n es 1 hay presente en la molécula al menos un grupo Z que sea un grupo nítro.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque R_1 y R_2 contienen, cada una, de 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el átomo de halógeno representado por Z es un átomo de cloro o de bromo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dietoxifosfiniloxiben-zofurazano.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dietoxifosfiniloxi-7-metilbenzofurazano.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dietoxifosfiniloxiben-zofurazano.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dimetoxifosfinotiiloxibenzofurazano.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-bromo-5-dimetoxifosfinotiiloxibenzofurazano.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-cloro-5-dimetoxifosfinotiiloxibenzofurazano.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dimetoxifosfinotiiloxi-7-metilbenzofurazano.

317402



11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dimetoxifosfinotioiloxi-7-metilbenzofurazano.

5 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dimetoxifosfinotioiloxibenzofurazano.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dimetilfosfinotioiloxibenzofurazano.

10 14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 5-dietilfosfinotioiloxibenzofurazano.

15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es óxido de 4-dietoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es óxido de 4-dimetoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano.

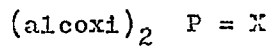
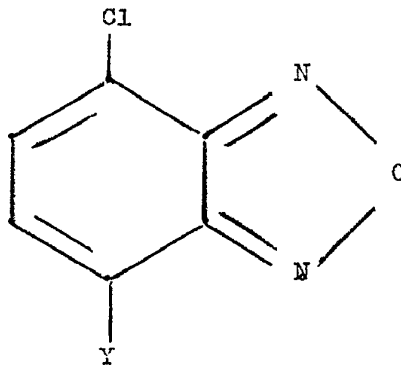
20 17.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dietoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dimetoxifosfinotioiltio-5(7)-nitrobenzofurazano.

25 19.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas, que comprende mezclar un vehículo y/o un agente tensioactivo con un compuesto que tiene la fórmula general:



5



10

donde X e Y, cada una representan un átomo de oxígeno o - azufre, y cada grupo alcoxi contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

15

20.- Un procedimiento según el punto 19, caracterizado porque cada grupo alcoxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20

21.- Un procedimiento según el punto 19, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dimetoxifosfinotioiloxi-7-clorobenzofurazano.

22.- Un procedimiento según el punto 19, caracterizado porque el compuesto activo es 4-dietoxifosfinotioiloxi-7-clorobenzofurazano.

25

23.- Un procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas.

317402



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

La presente Memoria consta de treinta y cinco hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburo
Escay.

Handwritten signature of Alberto de Eizaburo Escay.