



CASE 5a-2491⁺

347 385

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES FOSFORICOS DE CICLOBUTENO", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos ésteres fosfóricos con un anillo ciclobuténico, al procedimiento para su obtención y para la obtención de nuevas alfa-halogenociclobutanonas que sirven como materiales de partida.

5. Mientras que, por diversos procedimientos, se obtubieron los ésteres ciclohexenilfosfórico y ciclopentenilfosfórico y los ésteres ciclohexeniltiofosfórico y el ciclopenteniltiofosfórico y se examinaron sus efectos insecticidas (véase por ejemplo la patente suiza núm. 323.228, la patente británica núm. 1.002.248, A.N. Pudovik Zhur. Obsheci
- 10.



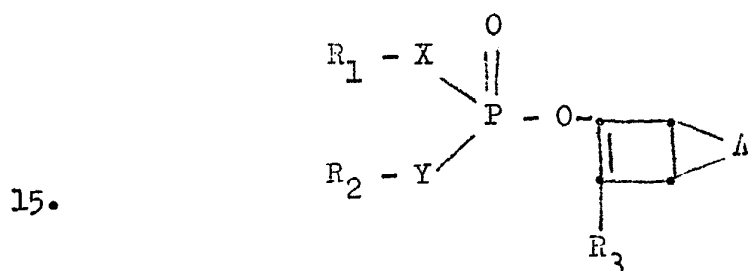
- 2 -

Khim. 25, páginas 2173-82 (1.955) C.A. 50, 8487 c (1966), B.A. Arbuzov Izv. Akad. URSS 1961, páginas 2020-2028, \sphericalangle C.A. 56, 11457 f (1962) y J.F. Lutsenko, Doklady Akad. Nauk URSS 135, páginas 860-863 (1960), \sphericalangle C.A. 55, 14287 b (1961) y, hasta ahora

5. no fueron conocidos los "ésteres ciclobutenofosfóricos". Bajo la última denominación han de comprenderse ésteres fosfóricos que están esterificados por el radical de un ciclobutenol con un sistema anular recién condensado.

Ahora se ha encontrado que tales ésteres ciclobuteno-

10. fosfóricos de la fórmula general I



20. poseen características cualidades acaricidas, insecticidas y nematocidas. Son especialmente adecuados para la protección de vegetales y despensas y para desinfectar terrenos. Estos nuevos ésteres fosfóricos son además idóneos, para la lucha contra parásitos de animales útiles y domésticos, por ejemplo contra garrapatas, etc.

En la fórmula general I

25. R_1 significa un radical alquílico inferior o bien

POOR
QUALITY



un radical fenílico no substituido o bien substituido por uno o varios átomos de halógeno de hasta un número atómico de 35 o bien por un radical alquílico inferior,

5. R_2 significa un radical alquílico inferior,
 R_3 significa hidrógeno, un átomo de halógeno de hasta un número atómico de 35, un radical alquílico inferior o bien un radical fenílico no substituido o substituido por uno o varios átomos de halógeno de hasta un número atómico de 35 o por un radical alquílico inferior,
10. X e Y independientemente uno del otro significan el enlace directo, oxígeno o bien un grupo $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R \end{array}$, en el que R representa un radical alquílico inferior, y
15. A significa un puente alifático de 3 a 6 miembros, no substituido o saturado y substituido o bien insaturado olefinicamente, que muestra, en calidad de miembro de enlace, un átomo de oxígeno y a su vez puede ser parte de un sistema anular homocíclico.
- 20.

Como radicales alquílicos inferiores R, R_1 , R_2 y R_3 entran en consideración aquellos radicales con 1 - 5 átomos de carbono, en especial los radicales metílicos y etílico como R, los radicales metílicos, etílico, propílico, butílico o anili-

25.



co como R_1 ó R_2 y los radicales metílico, etílico y un radical propílico como R_3 .

Los radicales trimetilénico, tetrametilénico, penta-

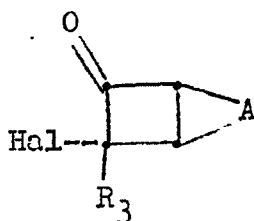
5. metilénico y hexametilénico representan puentes A alifáticos saturados de 3 a 6 miembros, mientras que como puentes A alifáticos insaturados olefinicamente de 3 hasta 6 miembros pueden considerarse por ejemplo los radicales propenilénico y butenilénico. Como ejemplos de un puente A que muestre un átomo de oxígeno y de uno que represente una parte de un sistema

10. anular homocíclico se citan los radicales trimetilenoxi y el o-fenilenmetilénico. Los citados puentes A pueden ser substituidos por ejemplo por átomos de halógeno de hasta un número atómico de 35, grupos hidroxilo y epoxi, un radical alcóxicarbonílico o un radical alcóxitiocarbonílico o radicales fenil-

15. tío o radicales feniltio substituidos por átomos de halógeno de hasta un número atómico de 35, por radicales alquílicos inferiores o por grupos NO_2 .

Los nuevos ésteres ciclobutenofosfóricos de la fórmula general I se obtienen según la presente invención haciendo

20. reaccionar una alfa-halógeno-ciclobutanona de la fórmula general II



(II)

25.

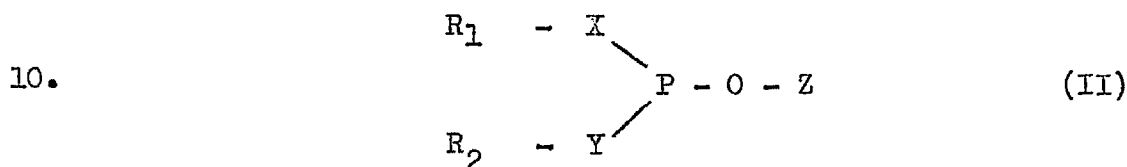


en la que

Hal significa un átomo de halógeno de hasta un número atómico de 35,

5. R_3 y A tienen la significación indicada en la fórmula I,

en presencia o ausencia de un disolvente o diluyente, con un éster fosfórico de la fórmula general III



en la que

15. Z significa un radical alquílico inferior y R_1 , R_2 , X e Y tienen la significación dada en la fórmula I.

Para el procedimiento según la invención entran en consideración como sustancias de partida de la fórmula general II por ejemplo las siguientes:

20. 7,7-diclorobiciclo(3.2.0)-heptano-6-ona
7,7-dibromodieciclo(3.2.0)-heptano-6-ona
7,7-diclorobiciclo(3.2.0)-hept-2-en-6-ona
7,7-dibromobiciclo(3.2.0)-hept-2-en-6-ona,
2,3-dibromo-7,7-diclorobiciclo(3.2.0)-heptan-6-ona
25. 7,7-dicloro-2,3-epoxibiciclo(3.2.0)-heptan-6-ona,



- 8,8-diclorobiciclo(4.2.0)-octano-7-ona
- 8,8-diclorobiciclo(4.2.0)-oct-2-en-7-ona
- 8,8-dicloro-2-oxabiciclo(4.2.0)-octan-7-ona
- 2,2-dicloro-7H-ciclobuta(a)-indano
- 5. 10,10-dicloro-biciclo(6.2.0)-decan-9-ona
- 8,8-dicloro-2,5-metano-biciclo(4.2.0)-oct-3-en-7-ona
- 7-cloro-7-fenilo-biciclo(3.2.0)-hept-2-en-6-ona.

Además, como sustancias de partida entran en consideración las alfa-halogenociclobutanonas que contienen anillos aromáticos, en las que, empero, el anillo abrazado por el anillo del ciclobutano es, preferentemente, un heterociclo u homociclo no aromático.

- Como ésteres fosfóricos de partida de la fórmula general III entran en consideración para el procedimiento según la invención preferentemente aquellos que muestran como radicales R_1 y R_2 cada vez un radical alquílico inferior, como los radicales metílico, etílico, un propílico, butílico o amílico y en los que los símbolos X e Y significan oxígeno; además aquellos ésteres fosfóricos en los que Y esté en calidad de oxígeno; X en calidad de enlace directo, R_1 en calidad de un radical fenílico no sustituido o bien preferentemente sustituido por halógenos, R_2 está en calidad de un radical alquílico inferior y R_3 significan un átomo de halógeno de hasta un número atómico de
- 15.
 - 20.
 - 25. 35.

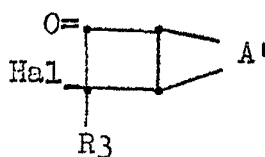


- En el procedimiento según la invención la reacción entre el éster fosforalquílico y la alfa-halógenociclobutanona tiene lugar con desdoblamiento de alcanos de halógenos y simultánea formación de un doble enlace (reacción de Perkow). Las
5. temperaturas de la reacción se encuentran en la zona de los 60 hasta 160° C. La reacción de las alfa-halógeno-cetonas de la fórmula II con los ésteres fosfóricos de la fórmula III transcurre en forma exotérmica y en algunos casos ha de mantenerse por cuidadosa refrigeración en la zona de temperaturas in-
10. dicada. Puede realizarse en presencia de disolventes o diluyentes inertes respecto a los participantes en la reacción, por ejemplo en presencia de hidrocarburos saturados y aromáticos tales como ciclohexano, hexano, benceno, tolueno, xileno, etc.
15. En los ésteres fosfóricos de la fórmula general I, en los que A representa un puente alifático insaturado olefinicamente de 3 hasta 6 miembros, pueden también realizarse reacciones de sustitución, por ejemplo la halogenación de Wohl-Ziegler (Houbt-Weyl, volumen 5, 221 y siguientes) con amide-
20. nos o imidenos N-halógenocarboxílicos.
- Substancias de partida de la fórmula II se obtienen según un método en sí ya conocido por 1,2-cicloadición de cetonos halogenados en olefinas. Véase H.C. Stevens et al., J. Am. Chem. Soc. 87, 5257 (1965) y L. Chesaz et al., Tetrahedron
25. Letters Nr. I, 135 (1966). El ceteno halogenado puede obtener-



se en un disolvente inerte primero del correspondiente cloruro alfa-halógeno-acetílico y de una base de nitrógeno orgánica terciaria o bien del correspondiente bromuro alfa-halogenoacetílico y polvo de Zn [según W.T. Brady; J. Org. Chem. 31, 626 (1966)], y la solución del ceteno halogenado se transforma con una olefina después de alejar los productos secundarios molestos.

Una parte de las alfa-halogenociclobutanonas de la fórmula general II ya es conocida. Las nuevas alfa-halogenociclobutanonas corresponden a la fórmula general IV



(IV)

15.

en la que

Hal es un átomo de halógeno de hasta un número atómico de 35,

20. R_3 es hidrógeno, un átomo de halógeno de hasta un número atómico de 35, un radical alquílico inferior o un radical fenílico no sustituido o sustituido por uno o varios átomos de halógeno de hasta un número atómico de 35 o por un radical alquílico inferior,

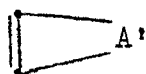
25.

A' es un puente alifático no sustituido o sustituido, saturado o insaturado olefinicamente,



de 4 hasta 6 miembros que puede mostrar como miembro de enlace un átomo de oxígeno y por su parte puede ser parte de un sistema anular homocíclico.

5. y se obtienen por reacción con olefinas de la fórmula general V



(v)

10.

en la que

- A' tienen la significación arriba indicada, con un ceteno halogenado. Se prefiere utilizar en vez de un ceteno halogenado, su grado anterior, a saber, un halogenuro alfa-halogenoacílico, en presencia de una base de nitrógeno terciaria y de un disolvente o de un diluyente. En ciertos casos es preferible el disponer la olefina conjuntamente con la base orgánica terciaria y añadir posteriormente el cloruro alfa-halogenoacílico. Este método es adecuado ante todo para olefinas que contienen grupos básicos. La base orgánica ha de ser más fuertemente alcalina que la olefina que contiene un grupo básico. En otro caso se omite la base orgánica terciaria y se toma para ello la cantidad doble de olefina.
- 15.
- 20.
- 25.



Los componentes reactivos se reúnen o en cantidades equimolares o bien un componente, especialmente la olefina, puede añadirse en un sobrante de hasta 10 veces. Si se emplea el componente olefínico en un exceso todavía mayor puede omitirse a menudo - y ello con ventaja - el disolvente.

5.

La cicloadición se realiza en una zona de temperaturas de -10° hasta 160° C, preferentemente de 20° hasta 120° C.

Si las alfa-halogenciclobutanonas de la fórmula general II muestran como puente A un radical insaturado olefínicamente, pueden realizarse antes de la reacción con ésteres del fósforo trivalente reacciones de adición y sustitución, como por ejemplo la hidrogenación catalítica, la adición de halógenos e hidruros de halógeno, la halogenación de Wohl-Ziegler (loc. cit.), o bien la epoxidación. Los productos de la reacción así obtenidos pueden transformarse según la presente invención y en la forma descrita con compuestos del fósforo trivalente.

10.

15.

Los ésteres fosfóricos de la fórmula general III pueden obtenerse según procedimientos conocidos (véase Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", "Wiley 1950").

20.

Los nuevos ésteres fosfóricos ciclobutónicos de la fórmula general I en estado puro son aceites incoloros, muy solubles en disolventes orgánicos y en cambio en agua son insolubles.

25.



Los exámenes sobre la efectividad con compuestos de la fórmula general I en insectos y arañas dieron que estas sustancias activas poseen un desde bueno hasta muy buen efecto por contacto y envenenamiento de comida, unido con una fuerte acción sistematizada.

5. Así se fijó que las sustancias activas de la fórmula general I muestran un efecto duradero contra insectos de las familias muscidas, stonoxidas y culicidas, como por ejemplo lepidópteros (*Musca domestica*), moscardones (*Stomoxys calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes aegyptii*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), contra insectos de las familias curculionidas, bruchidas, dermestidas, tenebrionidas y chrysomelidas, por ejemplo escarabajo del trigo (*Sitophilus granarius*), escarabajo de las habas (*Bruchidius obtectus*), desmestos (*Dermestes vulpinus*) escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de las patatas (*Leptinotarsa decemlineata*) y sus estados larvosos, de la familia de los pyralidas, por ejemplo orugas de la harina, (*Ephesia kuehniella*), de la familia blattidas, por ejemplo cucarachas (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blattella orientalis*), de la familia aphididas por ejemplo pulgones (*Aphis fabae*), de la familia pseudococcidas, por ejemplo piojos (*Planococcus citri*) y de la familia locustidas, langostas migratorias (*Locusta migratoria*). Experimentos en los citados pulgones y langostas migratorias señalan una característica acción sistematizada.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



En cambio el fosfato O,O-diethyl-O-ciclohexenílico [A.N. Pudovik, loc. cit.] muestra sólo reducidas cualidades insecticidas.

- Además, las sustancias activas según la invención
5. poseen un buen efecto contra los estados larvales y adultos de arañas, por ejemplo de las familias tetranychidae, ixodidae, arachinidae, argasidae.

- Mezclado con sinérgicos y sustancias auxiliares que actúan en forma parecida, como el éster dibutílico del ácido succínico, butóxido piperonílico, aceite de olivas, aceite de cacahuets, etc. se amplía el espectro de acción de las citadas sustancias activas y, en especial, se mejora la acción insecticida y la acaricida. Igualmente se puede ampliar la acción insecticida todavía por adición de otros insecticidas,
10. como por ejemplo ésteres y amidas de los ácidos fosfóricos, fosfónico, tiofosfórico y ditiofosfórico, éster del ácido carbamínico, hidrocarburos halogenados, similares al DDT, piretrinos y sus sinérgicos y se pueden adaptar para cada circunstancia.
- 15.

20. El ejemplo que sigue describe la obtención de los nuevos ésteres ciclobuteno-fosfóricos de la fórmula general I. Si no se expresa otra cosa, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.



E J E M P L O .

- Una mezcla de 50 partes de 7,7-diclorobiciclo(3.2.0)-hepteno-(2)-ona-(6) [L. Goscz et al: Tetrahedron Letters Nr. 1,135 (1966)]⁷ y 37 partes de fosfito trimetilico se calienta a 100°, con lo que se presenta el desdoblamiento del cloruro-metilico. Se saca el baño caliente y la mezcla se enfría de forma que la temperatura oscile entre 100° y 120°. Una vez finalizada la reacción se agita durante tres horas a 120°. Después de este tiempo ya no es visible en el cromatograma por capas la 7,7-diclorobiciclo(3.2.0)-hepteno-(2)-ona-(6).
- 5.
- 10.

- Después de destilar al vacío se obtienen 60 partes de fosfato 0,0-dimetil-0-[7]-cloro-biciclo(3.2.0)-hept-2,6-dienilico-(6)]⁷.
- 15.

Punto de fusión: 94-95°/0,001 Torr.


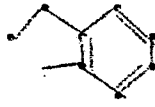



- De la forma descrita en este ejemplo, se obtienen empleando cantidades equivalentes de la correspondiente alfa-halogenociclobutanona y del correspondiente fosfito trialquílico los nuevos compuestos de la fórmula I reseñados en la tabla siguiente, en la que R₁, R₂, R₃, X, Y y A tienen el significado que sigue:
- 20.







T A B L A I

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	A	Punto de fusión o bien punto de ebullición/Torr en °C.
5.							
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	96-99/0,007
2	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	104-105/0,02
3	CH ₃	CH ₃	Br	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	95-100/0,001
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	96-99/0,002
10.							
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	75-76/0,001
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	148-150/0,03
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CHCl-CHCl-CH ₂ -	130-135/0,01
8	CH ₃	CH ₃	Br	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	No destilable
9	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	138-145/0,002
15.							
10	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CH=CH-CHBr-	128-131/0,02
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	=N-C ₂ H ₅	-CH=CH-CH ₂ -	107-112/0,025
12	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	95-98/0,005
13	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	149-153/0,015
14	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	112-116/0,0004
20.							
15	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	no destilable
16	CH ₃	i-C ₅ H ₁₁	Cl	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	no destilable
17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH=CH-CH- ³ ₃	135/0,001 Destilación molecular.



Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	A	Punto de fusión o bien punto de ebullición/Torr en °C.	
5.	18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH=CH-CH- SCOOCC ₂ H ₅	125/0,0001 Destila- ción molecular.
	19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	100-101/0,001
	20	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	115-118/0,002
	21	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	126-143/0,001- 0,02
10.	22	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0		154-155/0,01
	23	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0		138-146/0,006
	24	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	no destilable
15.	25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	101-103/0,007
	26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0	0	-CH=CH-CH ₂ -	135-140/0,001
	27	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -	109-111/0,03
	28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	-CH=CH-CHBr-	129-130/0,005
20.	29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	no destilable
	30	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	95-97/0,014
	31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	109-115/0,02
	32	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CHCl-CH-CH ₂ -	} no destilable
25.	33					o S-  -CH-CHCl-CH ₂ - S- 		



Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	A	Punto de fusión o bien punto de ebullición/Torr en °C	
5.	34	CH ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	$\begin{array}{c} \text{CHCl}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \circ \\ -\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	no destilable
10.	35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0	0	$\begin{array}{c} -\text{CHCl}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \\ \circ \\ -\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \end{array}$	37-40
15.	36	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	130-134/0,01
	37	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -	111-115/0,01
	38	 -	C ₂ H ₅	Cl	-	0	-CH=CH-CH ₂ -	no destilable
	39	 -	CH ₃	Cl	0	0	-CH=CH-CH ₂ -	120/0,0005 Destilación molecular
20.	40	 -	C ₂ H ₅	Cl	0	-	-CH=CH-CH ₂ -	no destilable.
	41	 -	C ₂ H ₅	Cl	-	-	-CH=CH-CH ₂ -	no destilable.
25.	42	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CHBr-CHBr-CH ₂ -	141-145/0,02



Nr	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	A	Punto de fusión o bien punto de ebu- llición/Torr en °C.
43	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	90-92/0,005
44	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	$ \begin{array}{c} \text{-CHCl-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{S} \text{---} \langle \text{Benzene Ring} \rangle \text{---Cl} \\ \text{o} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{-CH-CHCl-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{S} \text{---} \langle \text{Benzene Ring} \rangle \text{---Cl} \end{array} $	92-93
45	CH ₃	CH ₃	Cl	0	0	$ \begin{array}{c} \text{-CH} \quad \text{-CH} \quad \text{-CH}_2\text{-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $	152-155/0,003

En lo que sigue se describe la obtención de las nuevas alfa-halogenociclobutanonas de la fórmula general II que

se han utilizado como materiales de partida para los ésteres fosfóricos señalados en la tabla precedente. Si no se expre-

5. sa otra cosa, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

Para los ésteres fosfóricos números 3 y 4 se obtuvo la substancia de partida de la fórmula II de la siguiente manera:

10. A una solución de 38,8 partes de ciclopentadieno y 46,3 partes de clorurodibromoacético en 130 partes de éter



de petróleo se instila una solución de 19,8 partes de trietil-
amina en 65 partes de eter de petróleo y a reflujo. Después
de finalizada la adición se enfría la mezcla reaccionante
y se filtra el hidrocioruro de trietilamina. Se destilan
5. al vacío el ciclopentadieno sobrante y el disolvente. El re-
siduo se fracciona.

La 7,7-dibrome-biciclo(3.2.0)-hept-2-en-6-ona tiene
el punto de ebullición de 60-61° a 0,006 Torr.

10. Para el éster fosfórico número 6 la substancia de par-
tida de la fórmula II se obtuvo de la siguiente forma:

A una solución de 17,7 partes de 7,7-dicloro-biciclo
(3.2.0)-hepteno-(2)-ona-(6) en 70 partes en volumen de tetraclo-
ruro de carbono se adiciona gota a gota una solución de 17 par-
tes de bromo en 70 partes en volumen de tetracioruro de carbono.

15. Después de finalizada la adición se agita la mezcla reaccio-
nante durante 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente se
destila el disolvente y el residuo se fracciona:

1ª fracción: 4-bromo-7,7-dicloro-biciclo(3.2.0)-heptano-
(2)-ona-(6). Punto de fusión 89-92°/0,38 Torr.

20. 2ª fracción: 2,3 dibromo-7,7-dicloro-biciclo(3.2.0)-hepteno
(fracción principal). -(2)-ona-(6). Punto de ebullición 111-112°/0,38
Torr.

Para el ester fosfórico número 19 se obtuvo la subs-
tancia de partida de la fórmula II de la siguiente forma:

25. A una solución de 120 partes de ciclohexeno y 20 partes



de cloruro dicloroacetílico se instila gota a gota una solución de 13,6 partes de trietilamina en 60 partes de ciclohexeno agitando y a 75°. Después de finalizada la adición la mezcla reaccionante se enfría y se libera del hidroclo-

5. ruro de trietilamina precipitado. El ciclohexeno sobrante se destila y el residuo se fracciona al vacío.

La 8,8-dicloro-biciclo(4.2.0)-octano-7-ona tiene el punto de ebullición de 46-47° a 0,001 Torr.

Para los ésteres fosfóricos números 20 y 21 se obtuvo

10. la substancia de partida de la fórmula II de la siguiente forma:

A una solución de 500 partes de cicloocteno y 44,3 partes de cloruro dicloroacetílico se instila gota a gota, y agitando a 100°, una solución de 30,3 partes de trietilamina

15. en 150 partes de cicloocteno. Después de finalizada la adición se enfría la mezcla reaccionante y se filtra el hidrocloruro de trietilamina precipitado. El filtrado se fracciona al vacío. La 10,10-dicloro-biciclo(6.2.0)-decano-9-ona tiene el punto de ebullición de 100-102° a 0,005 Torr.

Para los ésteres fosfóricos números 22 y 23 se obtuvo

20. la substancia de partida de la fórmula II de la siguiente manera:

A una solución de 87 partes de indeno y 80 partes de cloruro dicloroacetílico en 440 partes de bencina ligera se

25. instila agitando a 80° una solución de 55,5 partes de trietila-



mina en 150 partes de bencina ligera. Una vez finalizada la adición se enfría la mezcla reaccionante y se filtra el hidrocioruro de trietilamina precipitado. El indeno sobrante y la bencina ligera se destilan al vacío. El residuo que queda es cristalino.

5. Recristalizado con isopropanol en 2,2-dicloro-7H-(a)-indano tiene el punto de fusión de 75°.

Para los ésteres fosfóricos números 24 y 25 la sustancia partida se obtuvo de la siguiente forma:

10. A una solución de 166 partes de dihidropirano y 98 partes de cloruro dicloroacetílico en 740 partes de éter de petróleo se instila, agitando a 35°, una solución de 67 partes de trietilamina en 74 partes de éter de petróleo. Después de finalizada la adición la mezcla reaccionante se agita algunas

15. horas a temperatura ambiente y luego el hidrocioruro de trietilamina precipitado se filtra. El filtrado se enfría con hielo con lo que el producto de la reacción deseado cristaliza. La 8,8-dicloro-2-oxa-biciclo(4.2.0)-octano-7-ona tiene el punto de fusión de 70°.

20. Para el éster fosfórico número 26 la sustancia de partida de la fórmula II se obtuvo de la siguiente manera:

A una solución de 178 partes de ciclopentadieno y 103 partes del cloruro del ácido alfa-cloromandélico en 960 partes de éter de petróleo se instila, agitando a 40°, una solución de 60 partes de trietilamina en 320 partes de éter

25.



de petróleo. Después de finalizada la adición la mezcla reaccionante se enfría y se filtra, el hidrocioruro de trietilamina precipitado. El filtrado se fracciona al vacío. La 7-cloro-7-fenil-biciclo (3.2.0)-hept-4-en-6-ona tiene el punto de ebullición de 100-102° a 0,07 Torr.

Para el éster fosfórico número 27 de la substancia de partida de la fórmula II se obtuvo de la siguiente forma:

A una solución de 50 partes de ciclohexadieno y 46,1 partes de cloruro dicloroacetílico en 150 partes de éter dietílico exento de agua se añaden agitando enérgicamente 31,8 partes de trietilamina en 150 partes de éter dietílico de tal forma que la temperatura de la mezcla reaccionante sea de 35°. El hidrocioruro de trietilamina precipitado después de enfriar se filtra, el ciclohexadieno que no ha reaccionado así como el éter se destilan y el residuo oleoso se fracciona al vacío:

La 8,8-dicloro-biciclo (4.2.0)-octano-7-ona tiene el punto de ebullición de 69-70° a 0,6 Torr.

Para el éster fosfórico número 28 la substancia de partida de la fórmula II se obtuvo de la siguiente forma:

100 partes de 7,7-dicloro-biciclo (3.2.0)-hepteno-(2)-ona(6), 100 partes de N-bromosuccinimida, 0,5 partes de peróxido dibencénico y 800 partes en volumen de tetracioruro de carbono se calientan durante 24 horas al reflujo. La succinimida precipitada se separa y el filtrado se destila al vacío.



La 4-bromo-7,7-dicloro-biciclo (3.2.0)-hepteno-(2)-ona-(6) destila y cristaliza a 107-110°/ 3 Torr. Después de recristalizar con benceno/éter de petróleo tiene el punto de fusión de 77-78°.

5. La obtención de los agentes para la lucha contra los parásitos de acuerdo con la invención tiene lugar en forma en sí ya conocida por mezcla y molienda íntimas de las sustancias activas de la fórmula general I con sustancias portadoras adecuadas, eventualmente con adición de disolventes o dispersantes inertes respecto a las sustancias activas. Las nuevas sustancias activas pueden elaborarse en forma de agentes para espolvorear, dispersantes, granulados (granulados de relleno, granulados de impregnación, granulados homogéneos), polvos para rociar (wetttable powder), pastas, emulsiones, soluciones o bien aerosoles.
- 10.
- 15.

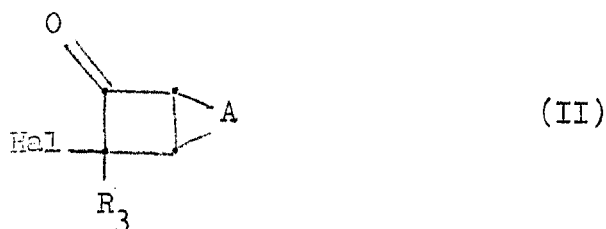
La concentración en sustancia activa de estos agentes es de 0,01 a 80%.



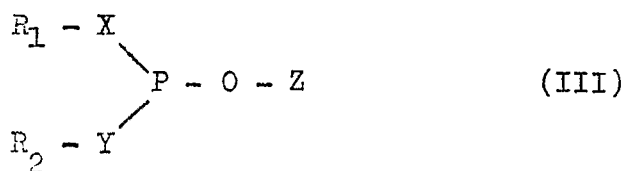
X e Y significan, independientemente entre sí, el enlace directo, oxígeno o un grupo -N- , en el que R representa un radical alquílico inferior y

5. A significa un puente alifático de 3 a 6 miembros saturado y olefínico-insaturado, insustituido o sustituido, que como miembro de puente muestra un átomo de oxígeno y por el otro lado puede ser parte de un sistema de anillo homocíclico,

10. caracterizado porque se hace reaccionar una alfa-halógeno-ciclobutanona de la fórmula general II



15. con un éster fosfórico de la fórmula general III



en cuyas fórmulas

20. Hal significa un átomo de halógeno hasta el número 35,



Z significa un radical alquílico inferior, y
 R_1 , R_2 , R_3 , X, Y y A tienen las significaciones arriba
indicadas.

5. 2. Procedimiento para la preparación de nuevos
ésteres fosfóricos de ciclobuteno.

Según se describe y reivindica en la
presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Noviembre de 1967

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ