

758532

PATENTE DE INVENCION

Le A 10.980-Sp.

26



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de medios insecticidas y acaricidas a base de fenilhidrazonas de compuestos 1,2-dicarbonilo"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar medios insecticidas y acaricidas, que comprenden como compuesto activo fenilhidrazonas de compuestos de 1,2-dicarbonilo.

5. Ya se ha dado a conocer que determinadas fe-

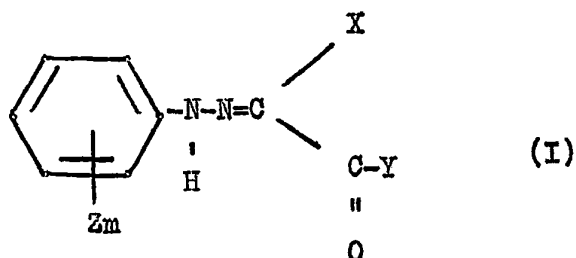


26 SEP. 1968

nihidrazonas de dicianocetona, por ejemplo la

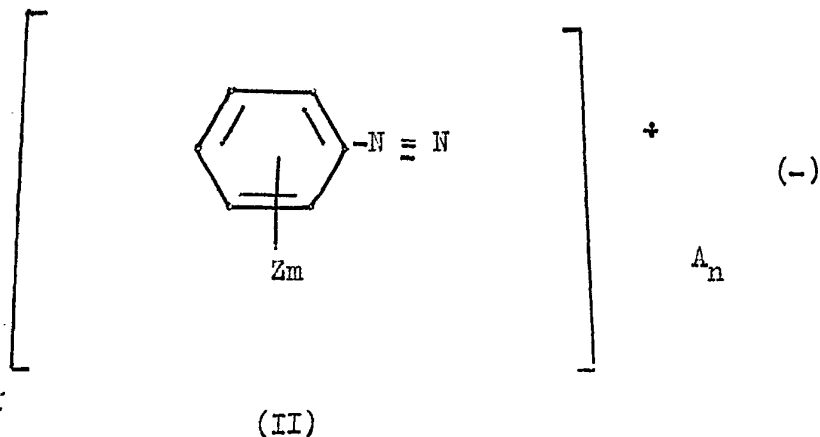
α, α -dicianocarbonil-2,5-diclorofenihidrazona, pueden ser empleadas para combatir insectos y ácaros (compárese: Patente USA Nº 3.157.569).

5. Se ha encontrado que las nuevas fenihidrazonas activas de fórmula general:



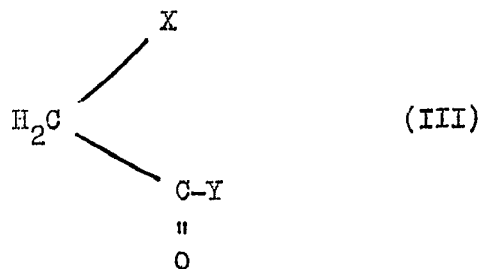
en la que X representa halógeno, ciano, nitro o azido, Y significa alquilo, alcoxi ó -NRR', R y R' representan hidrógeno, alquilo ó arilo, Z es alquilo o un sustituyente electronegativo y m es un número entero de 1 a 5, tanto como compuestos libres, como también en forma de sus sales alcalinas, sales alcalinotérreas y sales de aminas, muestran fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

15. Además, se ha encontrado que las fenihidrazonas de fórmula (I) se obtienen, si
(a) aminas diazotadas de fórmula general:



en la que Z y m tienen los significados arriba indicados y A_n significa un anión que se presenta en la diazotación, eventualmente en presencia de diluyentes, se hacen reaccionar con compuestos activos de metileno de fórmula general:

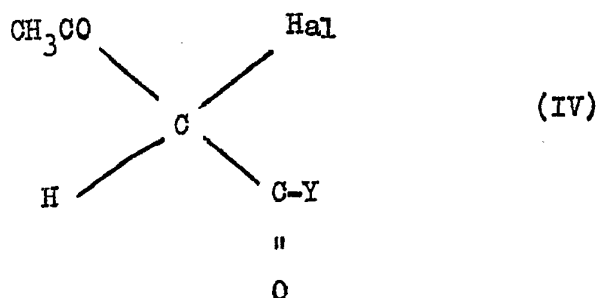
5.



en la que X e Y tienen los significados arriba indicados, o

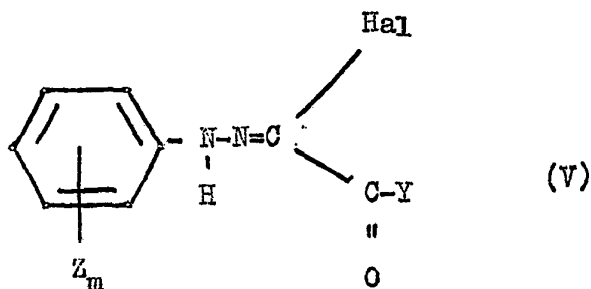
(b) productos de diazotación de aminas según la fórmula (II) se hacen reaccionar con compuestos de 2-halógeno-1,3-dicarbonilo de fórmula general:

10.



en la que Y tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, eventualmente en presencia de diluyentes, ó

(c) compuestos de fenilhidrazona de fórmula general:



5. en la que Y, Z y m tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, eventualmente en presencia de disolventes, se hacen reaccionar con sales alcalinas de fórmula general:



en la que Me representa un metal alcalino y X repre-



senta ciano, azido ó nitro.

En ésto, ha de tenerse en cuenta que las sustancias de partida (V) del procedimiento (c) pueden ser preparadas según los procedimientos (a) y (b).

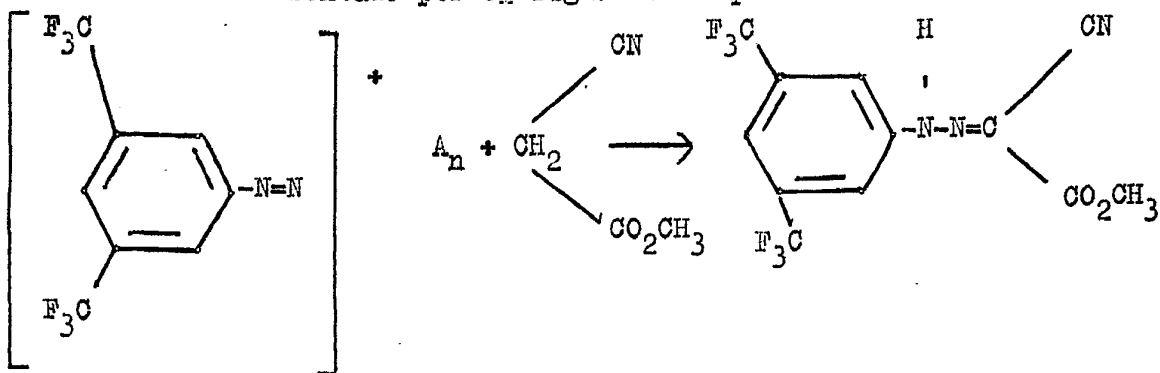
5.

Ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que las fenilhidrazonas de acuerdo con el invento, muestran una eficacia insecticida y acaricida más fuerte que las fenilhidrazonas químicamente muy similares anteriormente conocidas.

10.

Si se emplea 3,5-bis-trifluorometilánilina que fue diazotada en ácido fosfórico con ácido nitrosulfúrico a 0-10°C, y éster metílico de ácido cianoacético, como sustancias de partida, el desarrollo de la reacción del procedimiento (a) puede ser representado por el siguiente esquema de reacción:

15.



(VII)

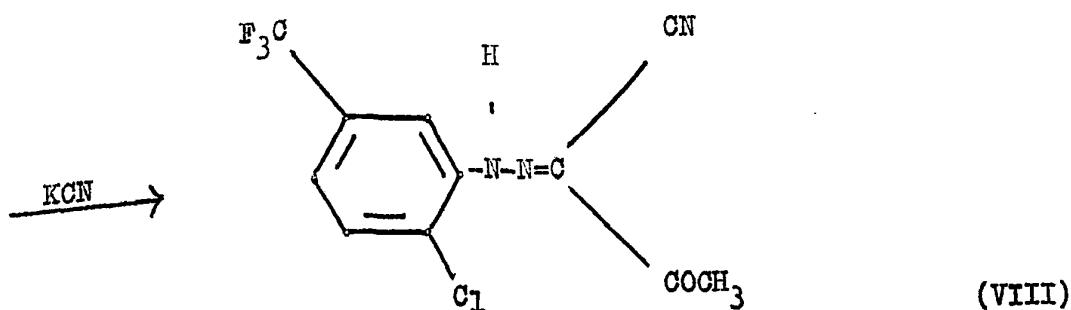
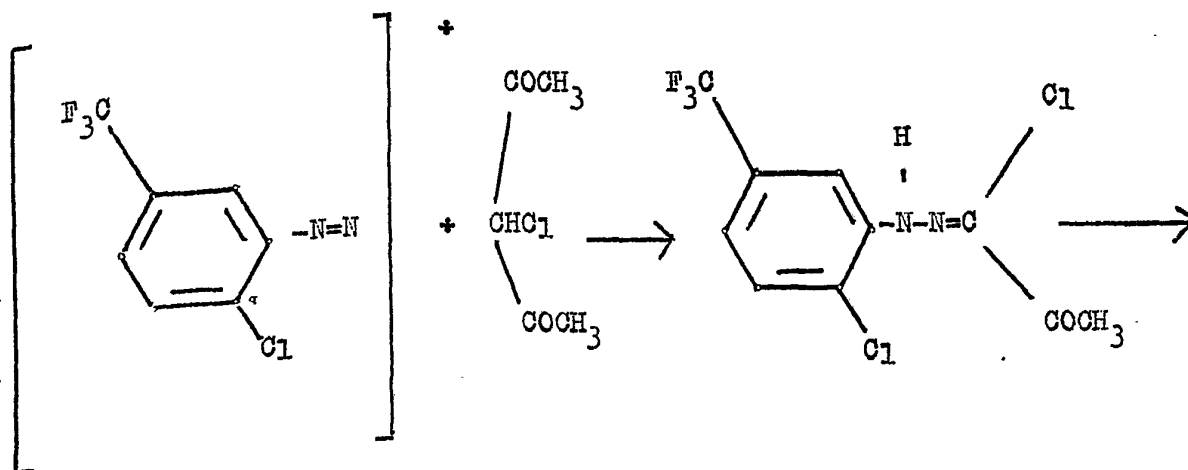
26 SEP 1966



-6-

5. Si se emplea 2-cloro-5-trifluormetilani-
 na que fue diazotada en ácido clorhídrico concentra-
 do con NaNO_2 , y α -cloroacetilacetona, como sustan-
 cia de partida, se obtiene una hidrazona que se puede
 variar, por ejemplo con KCN, como para formar una
 fenilhidrazona ulterior.

El desarrollo de la reacción según los pro-
 cedimientos (b) y (c) se pueden representar por el
 siguiente esquema de reacción:



10.

Las sustancias de partida (II), (III) y (IV)



empleadas para los procedimientos (a) y (b), así como las sustancias de partida (VI) para el procedimiento (c), ya son conocidas y pueden ser preparadas en forma sencilla según procedimientos en sí conocidos. La sustancia de partida (V) empleada para el procedimiento (c) es obtenida por los procedimientos (a) y (b).

5.

10.

15.

20.

25.

30.

En las precitadas fórmulas, los diversos radicales individuales tienen los significados preferidos indicados a continuación:

X representa cloro, fluor, bromo, yodo, ciano-nitro y azido. Y representa alquilo con 1 a 3 átomos y alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono y fenilo. Z representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, así como cloro, bromo, fluor, nitro, ciano, trifluormetilo, metilsulfenilo, trifluormetilmercapto, trifluormetilsulfonilo, trifluormetilsulfoxi, dimetilaminosulfonilo. m representa preferiblemente un número entero de 1 a 4.

Los procedimientos (a) y (b) se realizan prácticamente en idénticas condiciones de reacción.

Como diluyentes entran en consideración agua y disolventes orgánicos miscibles con agua. A éstos pertenecen alcoholes, tales como metanol y etanol, así como ácido acético. Los diluyentes orgánicos sirven de agentes solubilizantes para el componente de metileno. La reacción propiamente dicha se lleva a cabo preferiblemente dentro del margen pH de 4 a 8. Para la amortiguación de los ácidos minerales, se agregan bases, tales como acetato de sodio, car-



bonato de sodio o hidróxido de sodio.

Las temperaturas de reacción se encuentran por lo general, entre -20° y $+30^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -10° y $+20^{\circ}\text{C}$.

5. En la realización de la reacción las sustancias de partida en proporciones equimolares, eventualmente el componente de metileno se aplica en un pequeño exceso. Por lo general, la reacción se completa al cabo de 2 a 6 horas, siendo en algunos casos conveniente seguir agitando durante unas horas a temperatura ambiente. Por lo general, las fenilhidrazonas se presentan en forma cristalina y pueden ser aisladas de la mezcla de reacción por filtración.
- 10.

15. En la realización del procedimiento (c) se trabaja en forma similar. Se emplean los mismos disolventes y mezclas de disolventes. Aquí, sin embargo, el pH no es de importancia. Las temperaturas se encuentran por lo general, entre 0° y 80°C , preferiblemente entre 20° y 70°C .

20. Las fenilhidrazonas obtenidas por los tres procedimientos, pueden ser transformadas de la manera usual, en sus sales alcalinas, en sus sales alcalinotérricas y en sus sales de aminas. Son particularmente convenientes las sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, trietilamina y etilanilina.
- 25.

30. La preparación de estas soluciones se efectúa en la forma usual, por ejemplo, por disolución de las fenilhidrazonas en disolventes orgánicos, tales como alcoholes, y por adición de bases. En la mayoría de los casos, las sales son difícilmente solu-



1969

-9-

bles y se precipitan, pero pueden ser precipitadas también con éter. Además, es posible eliminar el disolvente por evaporación.

- Las sustancias activas según el invento,
5. muestran con una baja fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas. Por ello, las sustancias activas pueden ser aplicadas con buen éxito para combatir insectos nocivos chupadores y mordedores, dípteros, así como ácaros (Acarina).
10. A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones o piojuelos, tales como el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de chauchas (*Doralis fabae*); cochiniillas, tales como *Aspidiotus hederae*, *Iecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; y chinches, tales como la chinche de remolachas (*Piesma quadrata*) y la chinche de cama (*Cimex lectularius*).
15. A los insectos mordedores pertenecen esencialmente las orugas de mariposas, tales como (*Plutella maculipennis*), (*Lymantria dispar*; coleópteros, tales como el gorgojo (*Sitophilus granarius*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), pero también las especies que habitan en la tierra, tales como las larvas de eláteros (*Agriotes* sp.) y las larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*); ortópteros, tales como el grillo (*Gryllus domesticus*); comejenes, tales como *Reticulitermes*; himenópteros, tales como
20. las hormigas.
- 25.
- 30.

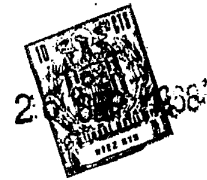


Los dípteros comprenden particularmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas mediterráneas (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*) y mosquitos, tales como el cénzalo (*Aedes aegypti*).

En cuanto a los ácaros, son particularmente importantes los ácaros de araña (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador común (*Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus*); ácaros de agalla, tales como el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, tales como *Tarsonemus pallidus*, y aradores. Los efectos comienzan rápidamente y son de larga duración.

Si las fenilhidrazonas se aplican en forma de sus sales, por lo general, su eficacia cambia en forma tan solo sumamente insignificante.

Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, tales como, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente en presencia de agentes superficialmente activos, tales como, emulsionantes y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo, también disolventes orgánicos, como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente



- hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenzenos, parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol, disolventes
5. fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, Como sustancias sólidas de vehículos entran en consideración polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, polvos minerales sintéticos, tales como ácido
10. silícico altamente disperso y silicatos; como emulsionantes: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres, alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquilarícos y arílicos y como agentes dispersantes: por ejemplo,
15. lignina, desliviaciones sulfíticas y metilcelulosa.
- Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
20. Las formulaciones contienen generalmente entre un 0,1% y un 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre un 0,5% y un 90% en peso.
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus composiciones de formulación o de las preparaciones de aplicación hechas de
25. las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso. La aplicación se efectúa en forma usual, por ejemplo, por riego, pulverización, espolvoreo, distribución o vaporización.
- 30.

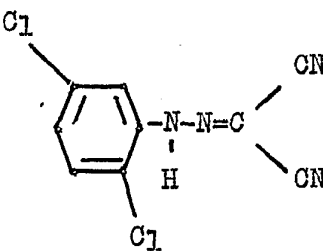
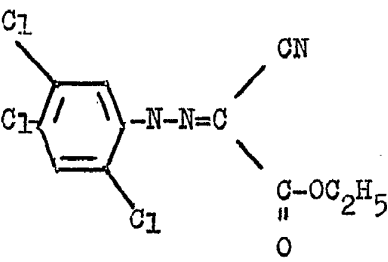
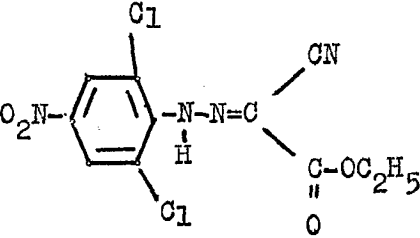
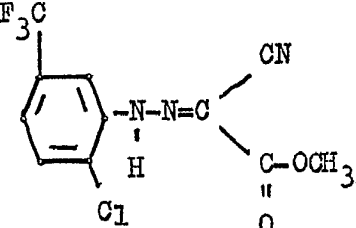


- La concentración de la sustancia activa en las preparaciones listas para el uso puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, está entre un 0,001% y un 5%. En la aplicación según determinados procedimientos modernos, sin embargo, pueden emplearse también preparaciones muy concentradas de sustancias activas. En estas preparaciones, el contenido en sustancia activa está por ejemplo, entre un 20% y un 80%.
- 5.
10. Ejemplo A -
Ensayo con *Plutella*
Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida
emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter.
15. Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa, se mezcla 1 parte de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
20. El preparado de sustancia activa se rocía sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta un estado húmedo de rocío y sobre las mismas se colocan orugas de arañuelos de repollo (*Plutella maculipennis*).
25. Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando el 100% que fueron matadas todas las orugas, mientras que el 0% indica que no fué matada ninguna oruga.
- Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla.



T A B L A

(Insectos nocivos para plantas)

Sustancias activas	concentración de la sust. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 d.
 (conocida)	0,2 0,02	100 0
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 100

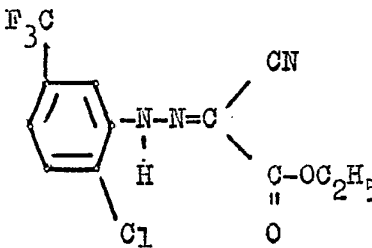
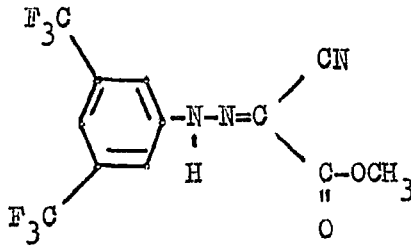
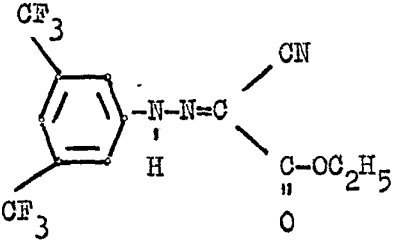
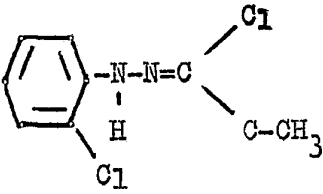
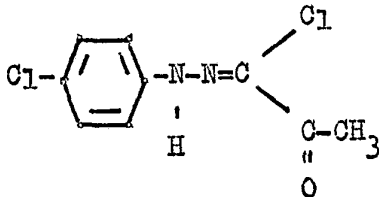


1965

Sustancias activas

concentración de
la sust. act. en
%

grado de des-
trucción en %
al cabo de 3d.

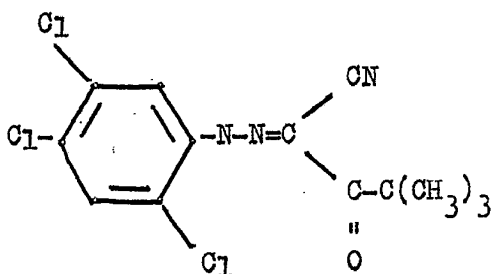
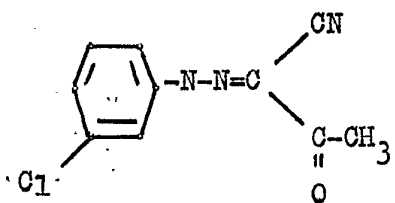
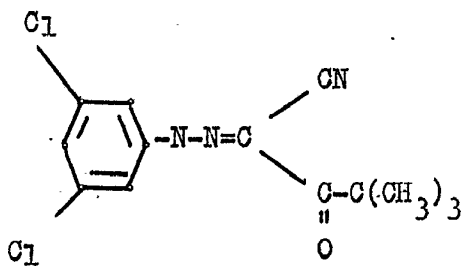
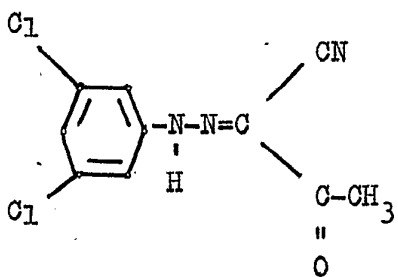
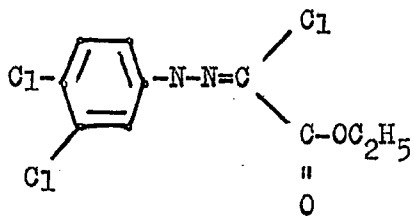
Sustancias activas	concentración de la sust. act. en %	grado de des- trucción en % al cabo de 3d.
	0,2 0,02 0	100 100
	0,2 0,02 0,002	100 100 100
	0,2 0,02 0,002	100 100 80
	0,2 0,02 0,002	100 100 50
	0,2 0,02	100 100



1968

-15-

Sustancias activas	concentración de la sust. act. de %	grado de destrucción en % al cabo de 3 d.
--------------------	-------------------------------------	---





Sustancias activas

concentración de la sust. act. en %

grado de destrucción en % al cabo de 3 d.

	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	90

Ejemplo B -

Ensayo con larvas de Phaedon

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

5.

Para la obtención de un preparado apropiado de sustancia de partida, se mezcla 1 parte en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada del respectivo disolvente que contiene la cantidad arriba indicada del emulsionante, y se diluye



el concentrado obtenido con agua hasta la concentración deseada.

5. Este preparado de sustancia activa se pulveriza sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*), hasta que el líquido gotea de las mismas, y subsiguientemente se colocan sobre las hojas de crisomejas de rábanos picantes (*Phaedon cochleriae*).

10. Al cabo del tiempo indicado en la siguiente tabla, se determina el grado de destrucción de los insectos nocivos y se lo expresa en %, significando el 100% que fueron matadas todas las larvas de crisomejas, mientras que el 0% significa que no fué matada ninguna de las larvas.

15. Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones de las sustancias activas empleadas, el tiempo de evaluación y los resultados obtenidos en los ensayos surgen de la siguiente tabla:



T A B L A

(Insectos nocivos para plantas)

Sustancias activas	concentración de la sust. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 d.
	0,2	100
	0,02	0
<p>(conocida)</p>	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	50



Sustancias activas

concentración de la sust. act. en % grado de destrucción en % al cabo de 3 d.

	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100



Sustancias activas	concentración de la sust. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 d.
--------------------	-------------------------------------	---

	0,2	100
	0,02	100

Ejemplo C -

Ensayo con Tetranychus.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicólico éter.

5.

Para la obtención de un preparado adecuado de sustancia activa, se mezcla 1 parte de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de sustancia activa se rocía sobre plantas de chauchas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm. hasta que el líquido gotea de las mismas. Estas plantas de chauchas están fuertemente atacadas por el ácaro hijador de chauchas (*Tetranychus telarius*) en todos sus estados de desarrollo.

15.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia del preparado de sustancia activa, contando los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando el 100% que

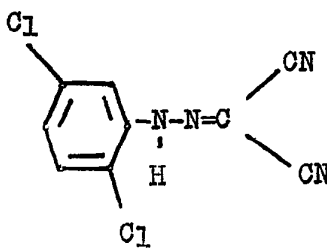
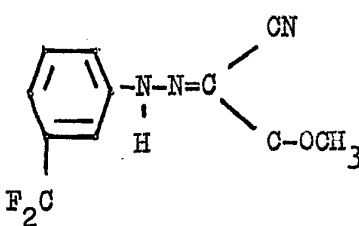
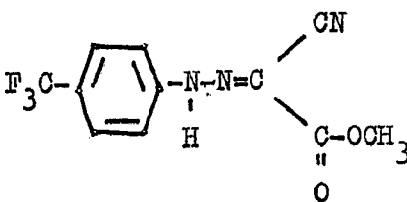
20.

fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que el 0% significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

5. Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

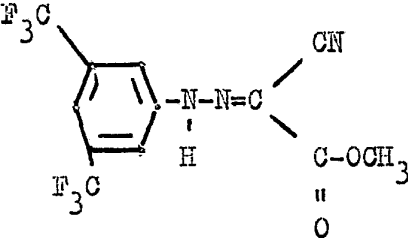
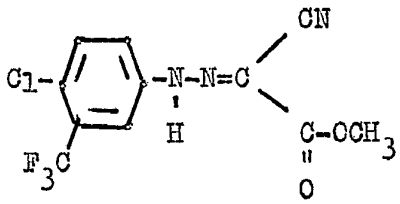
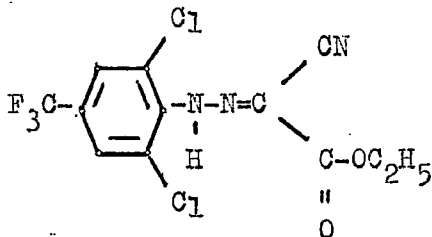
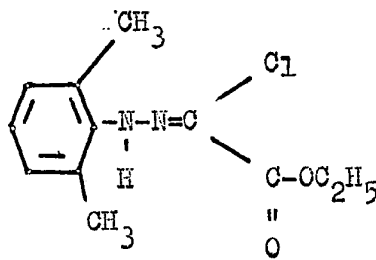
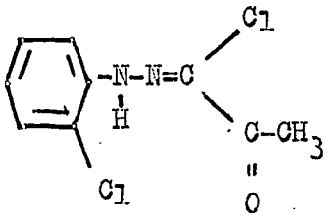
T A B L A

(Acaros nocivos para plantas)

Sustancias activas	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 8 d.
 <p>(conocida)</p>	0,2 0,02	70 0
	0,2 0,02	90 60
	0,2 0,02	98 80

Substancias activas

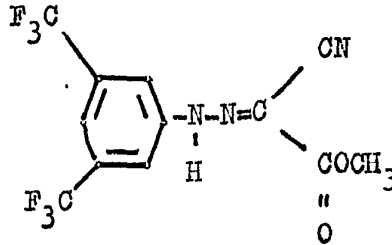
concentración de la sust. act. en %
grado de destrucción en % al cabo de 8 d.

	0,2	100
	0,02	100
	0,002	50
	0,2	98
	0,02	90
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	60
	0,2	100
	0,02	60

Sustancias activas

 concentración de la sust. act. en %
 grado de destrucción en % al cabo de 8 d.

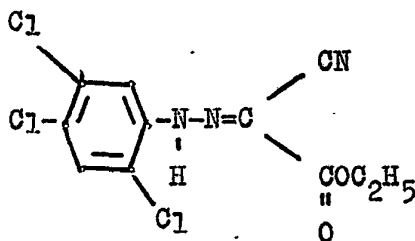
	0,2	100
	0,02	60
	0,2	100
	0,02	70
	0,2	100
	0,02	98
	0,2	100
	0,02	80
	0,2	100
	0,02	90

Ejemplo 1 -

- 115 g de 3,5-ditrifluormetilaminilina se diazotan en 400 ml de H_3PO_4 al 85% con 157,5 g de ácido nitrosilsulfúrico al 41% a una temperatura de 5° a 10°C. Una vez terminada la diazotación, se diluye la mezcla con 1 litro de agua y se la filtra. Se introduce esta solución de sal de diazonio gota a gota a 0-10°C en una mezcla de 49,5 g de cianoacetato de metilo en 1 litro de ácido acético y 1,1 kg. de acetato de sodio bajo agitación. Por adición ulterior de una solución acuosa de acetato de sodio, se mantiene en la mezcla un valor pH de 5. Una vez terminada la adición de la solución de sal de diazonio, se agita todavía durante una hora, se recoge por succión el producto precipitado y se lo lava con varios litros de agua. Se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lo seca sobre sulfato de sodio y se recristaliza en nafta para lavar el residuo obtenido después de la eliminación del cloruro de metileno por destilación. Se obtienen 136 g (80% de la teoría) de ciano-carbometoxi-carbonil-3,5-bis(trifluormetil)-fenilhidrazona como agujas de color amarillo claro de P.f. = 155°C.



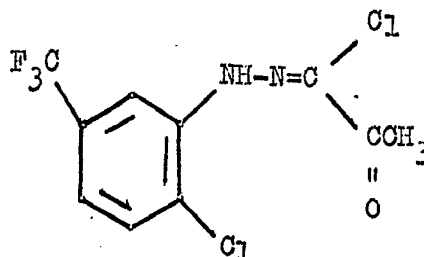
Ejemplo 2 -



5. 98,5 g de 2,4,5-tricloroanilina se diazotan en 400 ml de H₂SO₄ concentrado (d = 1,84) con 157,5 partes de ácido nitrosulfúrico al 41%. Una vez terminada la diazotación, se diluye la mezcla con 1 litro de hielo desmenuzado y se filtra. Subsiguientemente a 0-15°C bajo agitación se introduce esta solución de sal de diazonio gota a gota en una mezcla de 57 g de cianoacetato de etilo de 250 ml de ácido acético, de 1,5
10. litros de agua helada y de 2 kg. de acetato de sodio. Por adición ulterior de acetato de sodio se mantiene en la mezcla un valor pH de 4-5. Subsiguientemente se diluye todavía con 1 litro de agua y se sigue agitando durante una hora, Se recoge por succión el producto precipitado y, recogiendo el producto de reacción
15. en cloruro de metileno, se lo separa de sales inorgánicas. Después del secado y de la eliminación del cloruro de metileno por destilación, se obtienen 122 g (76% de la teoría) de ciano-carboetoxi-carbonil-2,4,5-triclorofenilhidrazona. Recristalizada en etanol, forma agujas amarillas de P.f. = 133-134°C.
- 20.

26 SEP 1968

Ejemplo 3 -



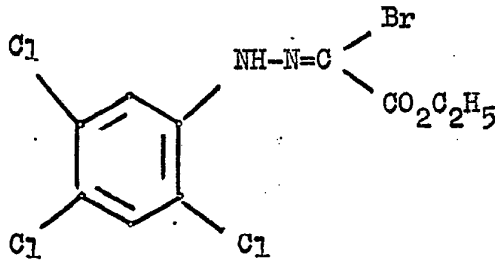
- 195,5 g (1 mol) de 2-cloro-5-trifluormetil-anilina se disuelven en 560 g de ácido clorhídrico concentrado. El hidrocioruro se precipita en parte. Se
5. agrega la suspensión a 1,8 kg de hielo y 1,2 litros de agua y se diazota rápidamente a 0°C con 72 g (1,05 moles) de nitrito de sodio en 160 ml de agua. Se filtra la solución de la sal de diazonio y se la agrega gota a gota a 0-5°C a una mezcla de 134,5 g (1 mol) de
 10. α -cloroacetilacetona en 600 ml de etanol y de 500 g de acetato de potasio en 800 ml de agua. Durante la copulación se mantiene el valor pH a aproximadamente 6 por adición de acetato de potasio ulterior. Se retira el enfriamiento y se agita todavía durante 4 ho-
 15. ras, se recoge por succión, se lava bien con agua y se recristaliza en etanol. Se obtienen 183 g (61% de la teoría) de α -cloro- α -acetilcarbonil--2-cloro-5-trifluormetilfenil-hidrazona como cristales de color amarillo claro de P.f. = 151-153°C.

20. Ejemplo 4 -

26 SEP

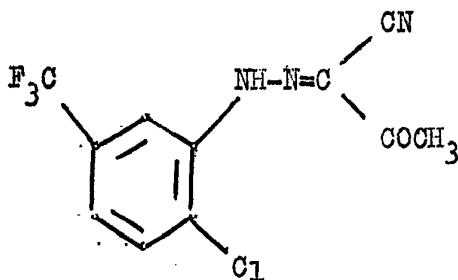


-28-



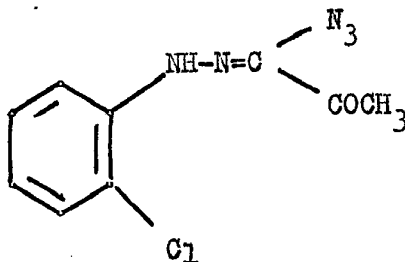
5. A 400 ml de ácido fosfórico al 85% se agregan lentamente a una temperatura de -10°C 157,5 g de ácido nitrosulfúrico (al 42%, $d = 1,905$). En la mezcla se introducen a $5-10^{\circ}\text{C}$ 98,2 g (0,5 moles) de 2,4,5-tricloroanilina. Se agita durante 3 horas a 10°C y entonces se filtra. Subsiguientemente se agrega la solución de la sal de diazonio gota a gota a una mezcla de 104,5 g α -bromoacetato, de 900 ml de etanol, de 2 kg. de hielo y de 1,1 kg de acetato de sodio. Mediante una adición ulterior eventual, se mantiene el valor pH a 5-6. Una vez terminada la adición de la solución de la sal de diazonio, se sigue agitando a $10-20^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas, se diluye con 4 litros de agua y se recoge por succión. Se lava bien el residuo de filtración con agua y se recristaliza en etanol. Se obtienen 23,5 g (45% de la teoría) de α -bromo- α -carboetoxicarbonyl-2,4,5-triclorofenilhidrazona en forma de un polvo cristalino de color gris amarillento. P.f. = $106-110^{\circ}\text{C}$.

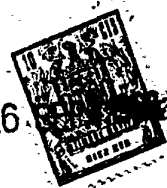
20. Ejemplo 5 -



- 29,9 g (0,1 moles) de α-acetil-α-cloro-carbonil-2-cloro-5-trifluormetilfenilhidrazona (preparada como se ha descrito en el Ejemplo 3) son disueltos en 300 ml de dimetilformamida, y esta solución es
5. introducida gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación en una solución de 7,1 g (0,11 moles) de KCN y de 5,6 g (0,1 moles) de KOH en 750 ml de agua. Una vez terminada la instilación, se sigue agitando todavía durante 15 minutos, se agrega carbón activo,
10. se filtra y se acidula el filtrado con ácido acético glacial. Se recoge por succión el precipitado, se lava con agua y se seca. Se obtienen 41,0 g (85% de la teoría) de α-ciano-α-acetilcarbonil-2-cloro-5-trifluormetilfenilhidrazona en forma de un polvo de color amarillo claro que para su purificación puede recristalizarse en etanol, P.f. = 114-118°C.
- 15.

Ejemplo 6 -





- 34,5 g (0,15 moles) de α -acetil- α -cloro-carbonil-2-clorofenilhidrazona, preparada en forma análoga al Ejemplo 3, son disueltos en 500 ml de metanol y mezclados con 13,0 g de azida de sodio (0,2 moles). Se calienta la mezcla bajo agitación durante 3 horas a la temperatura de ebullición con reflujo, se elimina el cloruro de sodio precipitado por filtración y se concentra el filtrado hasta aproximadamente una quinta parte de su volumen original. Después del enfriamiento, se recogen por succión los cristales precipitados y se lava primeramente con agua y luego con metanol frío. Se obtienen 23,5 g (66% de la teoría) de α -azido- α -acetil-carbonil-2-clorofenilhidrazona en forma de una sustancia cristalina de color pardo claro que, para la purificación ulterior, ha de recristalizarse en etanol.
- P.f. = 121-122°C (descomposición).

- En forma análoga a la descrita en los Ejemplos 1 a 6 pueden prepararse los siguientes compuestos según la fórmula (I).



T A B I A 1

<u>Nº</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. 90</u>
7	CN	-OC ₂ H ₅	2-Cl, 5-CF ₃	120-124
8	CN	-OCH ₃	2-Cl, 5-CF ₃	143
9	CN	-OCH ₃	2,4,5-Cl ₃	197
10	CN	-OC ₂ H ₅	3,5-(CF ₃) ₂	154
11	CN	-OC ₂ H ₅	2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	146-147
12	CN	-OCH ₃	2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	159-160
13	CN	-OC ₂ H ₅	2,5-Cl ₂ , 4-NO ₂	157
14	CN	-OCH ₃	2,5-Cl ₂ , 4-NO ₂	168
15	CN	-OC ₂ H ₅	2,4-NO ₂	183-184
16	CN	-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ CH ₃	189
17	CN	-OC ₂ H ₅	2-CH ₃ , 6-NO ₂	142-146
18	CN	-OC ₂ H ₅	2,5-Cl ₂ , 4-SO ₂ (CH ₃) ₂	160-163
19	CN	-OC ₂ H ₅	2-Cl, 4-CF ₃	146
20	CN	-OC ₂ H ₅	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	116-117
21	CN	-OCH ₃	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	122
22	CN	-OC ₂ H ₅	2,3,4,5-Cl ₄	139
23	CN	-OC ₂ H ₅	2-F, 5-CF ₃	99-101
24	CN	-OC ₂ H ₅	2-CF ₃	117-118
25	CN	-OCH ₃	2-CF ₃	156-157
26	CN	-OC ₂ H ₅	3-CF ₃	126
27	CN	-OCH ₃	3-CF ₃	103
28	CN	-OC ₂ H ₅	4-CF ₃	135-136
29	CN	-OCH ₃	4-CF ₃	115
30	CN	-OC ₂ H ₅	3-CF ₃ , 4-Cl	151
31	CN	-OCH ₃	3-CF ₃ , 4-Cl	149
32	CN	-OCH ₃	2-CF ₃ , 4-Cl	173-174
33	CN	-OC ₂ H ₅	2-NO ₂ , 4-CF ₃	141



Nº	X	Y	Z	P.f. 20
34	CN	-OCH ₃	2-NO ₂ , 4-CF ₃	172
35	CN	-OCH ₃	2-CN, 5-Cl	169
36	CN	-OCH ₃	2,4-(CN) ₂	222
37	CN	-OCH ₃	3,4-(CN) ₂	185
38	CN	-OCH ₃	2-CN, 4-NO ₂	176-179
39	CN	-NHCH ₃	3,5-(CF ₃) ₂	248
40	NO ₂	-OCH ₃	3,5-(CF ₃) ₂	133-134
41	NO ₂	-OC ₂ H ₅	3,5-(CF ₃) ₂	107-109
42	CN	-CH ₃	3,5-(CF ₃) ₂	154-158
43	CN	-CH ₃	2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	106-111
44	N ₃	-CH ₃	2-CF ₃ , 5-Cl	138-139
45	N ₃	-CH ₃	3,5-(CF ₃) ₂	143,5
46	Cl	-CH ₃	2-Cl	135-136
47	Cl	-OC ₂ H ₅	2-Cl	92-94
48	Cl	-CH ₃	4-Cl	160-172
49	Cl	-CH ₃	3,4-Cl ₂	224-225
50	Cl	-OC ₂ H ₅	3,4-Cl ₂	158-159
51	Cl	-OC ₂ H ₅	2-Cl, 5-CF ₃	114-115
52	Cl	-CH ₃	2,4,5-Cl ₃	145
53	Cl	-CH ₃	3,5-(CF ₃) ₂	184-187
54	Cl	-OC ₂ H ₅	3,5-(CF ₃) ₂	122-124
55	Cl	-CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂	72-74
56	Cl	-OC ₂ H ₅	2,6-(CH ₃) ₂	42-43
57	CN	-OCH ₃	3,5-(CF ₃) ₂ sal de potasio	235 descomposición
58	NO ₂	CH ₃	2-Cl	118
59	NO ₂	CH ₃	4-Cl	172-174



№	X	Y	Z	P.f. °C
60	NO ₂	CH ₃	2-Cl, 5-CF ₃	138-140
61	NO ₂	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂	107-110
62	CN	NH ₂	2,6-(CH ₃) ₂	199
63	CN	NHCH ₃	2-Cl, 5-CF ₃	214
64	NO ₂	-OCH ₃	2-Cl, 5-CF ₃	149-151
65	NO ₂	-OC ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃	117-119
66	CN	CH ₃	2-Cl, 5-CF ₃	114-118
67	CN	CH ₃	H	172-175
68	CN	CH ₃	4-Cl	228-231
69	CN	CH ₃	2-Cl	117-119
70	CN	CH ₃	3-Cl	188-190
71	CN	CH ₃	3,4-Cl ₂	202-203
72	CN	CH ₃	3,5-Cl ₂	218-223
73	CN	CH ₃	2,4,5-Cl ₃	138-140
74	CN	CH ₃	2-Cl, 6-CH ₃	115-118
75	CN	CH ₃	2-CH ₃ , 4-Cl	145-147
76	CN	CH ₃	2-CF ₃ , 4-Cl	109-110
77	CN	CH ₃	2-NO ₂	199-201
78	CN	CH ₃	4-NO ₂	268-269
79	CN	CH ₃	3-Cl, 4-NO ₂	222-223
80	CN	CH ₃	3-NO ₂ , 4-Cl	247-248
81	CN	CH ₃	2-NO ₂ , 4,6-Cl ₂	95-96
82	CN	CH ₃	2,5-Cl ₂ , 4-NO ₂	176-178
83	CN	CH ₃	2,4-(NO ₂) ₂	150-151
84	CN	CH ₃	2-CH ₃ , 3-NO ₂	149-150
85	CN	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂	125-129
86	CN	CH ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	86-88
87	CN	CH ₃	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	72-73
88	CN	CH ₃	4-SO ₂ CH ₃	245-247

26 SEP



-34-

№	X	Y	Z	P.f. №
89	CN	CH ₃	2-SO ₂ C ₂ H ₅ , 5-CF ₃	189-190
90	CN	C(CH ₃) ₃	3-Cl	156-157
91	CN	C(CH ₃) ₃	3,5-Cl ₂	227-228,5
92	CN	C(CH ₃) ₃	3,4-Cl ₂	216-218
93	CN	C(CH ₃) ₃	2-CF ₃ , 4-Cl	145-147
94	CN	C(CH ₃) ₃	2-Cl, 5-CF ₃	163-164
95	CN	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ , 4-Cl	173-176
96	CN	C(CH ₃) ₃	(CF ₃) ₂	124-128
97	CN	C(CH ₃) ₃	2,4,5-Cl ₃	158-161
98	CN	CH ₃	4-SCF ₃	155-159
99	CN	CH ₃	2-SCF ₃	78-83
100	CN	CH ₃	2-SO ₂ CF ₃	174-175
101	CN	C(CH ₃) ₃	4-SCF ₃	88-99
102	CN	OC ₂ H ₅	2-SO ₂ C ₂ H ₅ , 5-CF ₃	167-168
103	CN	OC ₂ H ₅	2-OCH ₃ , 4-NO ₂ , 5-CH ₃	205
104	CN	OC ₂ H ₅	2-OCH ₃ , 4-Cl, 5-CH ₃	149-152
105	CN	OC ₂ H ₅	2-CF ₃ , 4-Cl	98-100
106	CN	OC ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	131-135
107	CN	OCH ₃	2,3,4,5,6-Cl ₅	141
108	CN	OCH ₃	2-SO ₂ C ₂ H ₅ , 5-CF ₃	187-189
109	CN	OCH ₃	2-OCH ₃ , 4-NO ₂ , 5-CH ₃	190
110	CN	OCH ₃	2-OCH ₃ , 4-Cl, 5-CH ₃	150-152
111	CN	OCH ₃	3,5-Cl ₂	195-197
112	CN	OCH ₃	4-SCF ₃	128
113	CN	OCH ₃	2-S-CF ₃	99-100
114	CN	OCH ₃	4-SO ₂ CF ₃	146-150

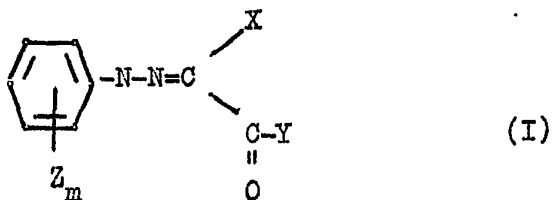
26 SEP 1967

-35-

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 16 68 025.4 de 26 de septiembre de 1967
5. acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEDIOS INSECTICIDAS Y ACARICIDAS A BASE DE FENILHIDRAZONAS DE COMPUESTOS 1,2-DICARBONILO";
- 10.
- 15.

- 1.º - Procedimiento para la obtención de medios insecticidas y acaricidas a base de fenilhidrazonas de compuestos 1,2-dicarbonilo, caracterizado porque las fenilhidrazonas de compuestos 1,2-dicarbonilo de fórmula general:
- 20.



en la que X representa halógeno, ciano, nitro o azido, Y significa alquilo, alcoxi ó -NRR', R y R' representan



- hidrógeno, alquilo o arilo, Z es alquilo o un sustituyente electronegativo y m es un número entero de 1 a 5, se mezclan con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos en una cantidad de 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales auxiliares.
- 5.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes de emulsión y agentes de dispersión, como disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos, como materiales de carga sólidos, las molituraciones de minerales naturales ó molituraciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos, emulsionadores no iónicos ó aniónicos ó lignina, desliviaciones sulfíticas ó metil celulosa.
- 10.
- 15.

- 3ª - Procedimiento para la obtención de medios insecticidas y acaricidas a base de fenilhidrazonas de compuestos 1,2-dicarbonilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 SEP. 1968

FABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
 p. Dirmado: F. Hernández Ruiz