

P.- 41,426

Nº 1257 E.

SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>E-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u>

13 MAY. 1969

367168



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

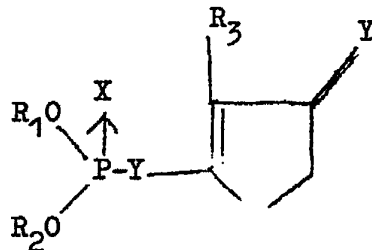
por VEINTE años

a nombre de ROUSSEL-UCLAF, sociedad anónima francesa, es  
tablecida en 35 Boulevard des Invalides, París, Francia  
por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS FOSFORADOS" (Clase Internacional CO7f A01n)

El presente invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de nuevos compuestos orgánicos fosforados.

El invento tiene más particularmente como objeto un procedimiento de preparación de los fosfatos de fórmula general I



I

10

22.4.69.



en la cual  $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes, representan un radical alcohilo eventualmente sustituido, una cadena hidrocarbonada alifática interrumpida por uno o varios átomos de oxígeno no contiguos, un radical aralcohilo eventualmente sustituido, un radical cicloalcohilo eventualmente sustituido, un radical arilo eventualmente sustituido; o bien  $R_1$  y  $R_2$  representan conjuntamente un grupo etileno o propileno eventualmente sustituido;  $R_3$ , idéntico a  $R_1$  o diferente de  $R_1$ , idéntico a  $R_2$  o diferente de  $R_2$ , representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo eventualmente sustituido, un radical alquenilo eventualmente sustituido; X e Y, idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

Los compuestos I poseen notables propiedades pesticidas. Están dotados especialmente de una actividad insecticida y de una actividad acaricida intensas.

Las propiedades insecticidas de los compuestos I pueden ser puestas en evidencia por ensayos sobre gorgojos, pulgones, moscas y cucarachas, y sus propiedades acaricidas por ensayos sobre *Tetranychus*. Detalles sobre estos ensayos están dados más adelante. Con vistas a su utilización pesticida, especialmente insecticida y/o acaricida, se añaden a los compuestos I en general agentes auxiliares o vehículos clásicos, utilizados en casos parecidos. Pueden ser mezclados especialmente con agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, aceites minerales, animales o vegetales, o polvos tales como talco, arcillas, silicatos, kieselguhr, y con agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos. Pueden ser mezclados igualmente con uno o varios

19.5.69.

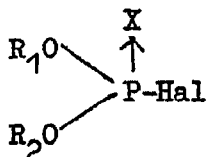
13 MAY. 1969



otros principios activos pesticidas, y con sustancias que presentan una actividad sobre el crecimiento de las plantas.

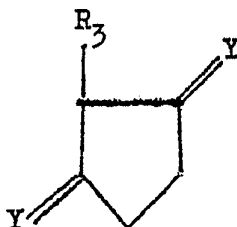
5 Las composiciones pesticidas que contienen los compuestos de fórmula I pueden presentarse especialmente bajo la forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones o soluciones. Las dosis de utilización de los compuestos obtenidos por el procedimiento, objeto del invento, son variables en función de las especies animales que se han de destruir, de las plantas tratadas, de las condiciones climáticas, etc.

10 El procedimiento de preparación de los compuestos I está ilustrado por el esquema anejo Nº 1; está caracterizado esencialmente porque se condensa un éster fosfórico de fórmula II:



II

20 en la cual Hal representa un átomo de bromo o de cloro y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X conservan los significados antes citados, con un derivado del ciclopentano de fórmula general III:



III

25 en la cual Y y R<sub>3</sub> conservan los significados antes citados, para obtener el compuesto I deseado.

30  
22.4.69.



La condensación del éster fosfórico halogenado, II, con el derivado del ciclopentano, III, se efectúa ventajosamente en presencia de un agente básico, especialmente en presencia de una base terciaria tal como piridina o trietilamina, y en el seno de un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano o benceno.

Los compuestos I del invento, en los cuales  $R_1 = R_2$  y X representa oxígeno, pueden obtenerse igualmente por una reacción del tipo de la de PERKOW, según el esquema de reacción anejo Nº 2, haciendo reaccionar un fosfito de trialcohilo con un 2- $R_3$  2-Hal ciclopentano 1,3-diona (o ditiona), representando Hal un átomo de cloro o de bromo.

La ciclopentano 1,3-diona no sustituida en posición 2 [III con  $R_3 = H$ ] puede obtenerse por ejemplo aplicando el método de F. MEKENYI y M. NILSSON Acta Chem. Scand. 17, 1801 (1963), o aplicando el método de James H. BOOTHE y colaboradores, Am. Soc. 75, 1732 (1953).

Las ciclopentanodionas sustituidas en posición 2 por un radical alcohilo o alquenilo pueden ser preparadas especialmente según el procedimiento descrito en la patente belga 647.079.

Las ciclopentanoditionas pueden ser preparadas, por ejemplo, por acción del pentasulfuro de fósforo sobre las dionas correspondientes.

Los halogenuros de O,O-diésteres fosfóricos [II con X = oxígeno] pueden obtenerse aplicando métodos descritos en HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Tomo 12/2, edición 1964, páginas 274 a 297, y en particular páginas 290 a 292, especialmente por acción de un agente



te de halogenación tal como cloro, cloruro de sulfurilo, etc., sobre un O,O-diéster fosfórico convenientemente es cogido, o por acción del oxiclорuro de fósforo sobre un alcohol conveniente, o también por acción del cloruro de sulfurilo sobre un fosfito de alcohol que puede ser formado "in situ" en el medio de reacción.

El 2-cloro 2-oxo 1,3-dioxa 2-fosfolano, así como los derivados sustituidos en posiciones 4 y 5 de este compuesto, pueden ser preparados aplicando métodos descritos en HOUBEN-WEYL, obra citada, tomo 12/2, página 284 (véase también R.S. EDMUNDSON Chem. and Ind. 1828 (1962)).

Los halogenuros de O,O-diésteres tiofosfóricos pueden ser preparados aplicando métodos descritos por HOUBEN-WEYL, obra citada, tomo 12/2, páginas 607 a 620, y más particularmente página 615 [véase también JOHN H. FLETCHER y colaboradores, Am. Soc. 72, 2461 (1950)], especialmente por acción de un agente de halogenación tal como cloro, cloruro de sulfurilo, pentacloruro de fósforo, sobre los O,O-diésteres ditiofosfóricos correspondientes, los cuales pueden ser formados, "in situ", por acción del pentasulfuro de fósforo sobre el alcohol conveniente.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento pero sin aportarle ningún carácter limitativo.

#### PREPARACION

Cloro fosfato de O,O-dimetilo. En 67 g de cloruro de sulfurilo se introduce, a 0°C, bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 62 g de fosfito de trimetilo y de 70 cm<sup>3</sup> de éter de petróleo (p. de eb. = 35-70°C), y

30  
19.5.69.



se agita durante 17 horas a la temperatura ambiente. Después de eliminación, por destilación bajo presión reducida, de las fracciones volátiles, se rectifica bajo vacío y se obtienen 55 g de clorofosfato de O,O-dimetilo, p. de eb. = 26°C bajo 0,1 mm de mercurio, y  $n_D^{20} = 1,4120$ .

Análisis :  $C_2H_6ClO_3P$  ( 144,52)

Calculado : C% 16,63 H% 4,16 Cl% 24,55 P% 21,42

Encontrado: 16,9 4,2 24,3 21,6

De manera análoga, partiendo de 125 g de fosfito de tri-n-butilo, se obtienen 106,5 g de clorofosfato de O,O-di-n-butilo, p. de eb. = 90°C bajo 0,1 mm de mercurio;  $n_D^{20} = 1,4320$ .

Estos compuestos son idénticos a los obtenidos por R. A. Mc IVOR, G. D. Mc CARTHY, G.A. GRANT Can. Journ. Chem. 34, 1819 (1956) por otro camino.

#### EJEMPLOS

Ejemplo I: Fosfato de O,O-dimetil O-(3-oxo 2-metil-ciclopentén-1-ilo)  $\int^I$ , con  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ ;  $X = Y = O$   $\int$  (compuesto A).

En una mezcla de 250 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano y de 42 cm<sup>3</sup> de trietilamina se disuelven, bajo atmósfera de nitrógeno, 33,6 g de 2-metil ciclopentano 1,3-diona y se introducen en la solución 43,2 g de clorofosfato de O,O-dimetilo. La temperatura del medio de reacción se eleva hasta 60°C. Se la deja descender a 25°C, se elimina por filtración el producto insoluble formado, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida, se disuelve el residuo en cloroformo, se lava la solución clorofórmica, se seca, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida, se rectifica el residuo, y se obtienen 38,5 g de fosfato de O,O-dimetil O-(3-oxo 2-metil ciclopentén-1-ilo), p. de eb. 19.5.69.

13 MAY 1961

= 120°C bajo 0,1 mm de mercurio;  $n_D^{20} = 1,4770$ .

Análisis :  $C_8H_{13}O_5P = 220,2$

Calculado : C% 43,64 H% 5,96 P% 14,07

Encontrado: 43,4 6,1 14,2

5 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Ejemplo II: Fosfato de O,O-dietil O-(3-oxo 2-metil ciclopenten-1-ilo).  $\left[ \text{I con } R_1 = R_2 = C_2H_5; R_3 = CH_3; X=Y=O \right]$ .

10 En 100 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano, se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 10 g de 2-metil ciclopentano 1,3-diona, 9,9 g de trietilamina, y después una mezcla de 15,6 g de clorofosfato de O,O-dietilo y de 40 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano. Se agita durante 30 minutos a la  
15 temperatura ambiente, se elimina por filtración el precipitado formado, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida, en presencia de una pequeña cantidad de carbonato de sodio, se rectifica, y se obtienen 14 g de fosfato de O,O-dietil O-(3-oxo 2-metil ciclopenten-1-ilo); p. de  
20 eb. = 120°C bajo 0,1 mm de mercurio,  $n_D^{24} = 1,4691$ .

Análisis :  $C_{10}H_{17}O_5P = 248,22$

Calculado : C% 48,39 H% 6,90 P% 12,50

Encontrado: 48,0 6,9 12,4

25 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

El clorofosfato de O,O-dietilo ha sido preparado aplicando el método de A. C. POSHKUS y J. E. HERWEH Am. Soc. 79, 6127 (1957).

Ejemplo III: Preparación de diversos fosfatos y tiofosfatos de fórmula general I.

30  
22.4.69.

13 MAY 1969

De manera análoga a la utilizada en los Ejemplos I y II, se preparan:

5 - El fosfato de O,O-diisopropil O-(3-oxo 2-metil ciclopenten-1-ilo) [I con  $R_1=R_2$ = isopropilo;  $R_3 = CH_3$ ;  $X = Y = O$ ], por acción del clorofosfato de O,O-diisopropilo [preparado aplicando el método de A. H. FORD-MOORE y colaboradores, J. Chem. Soc. 1953, 1776] sobre la 2-metil-cilopentano 1,3-diona; rendimiento: 85%; p. de eb: 0,05 mm de Hg = 125°C;  $n_D^{20} = 1,4655$ .

10 - el fosfato de O,O-di-n-butil O-(3-oxo 2-metil ciclopenten-1-ilo) [I con  $R_1 = R_2=nBu$ ;  $R_3=CH_3$ ;  $X=Y=O$ ] por acción del clorofosfato de O,O-di-n-butilo (véase preparación), sobre la 2-metilciclopentano 1,3-diona; rendimiento: 64%; p. de eb. 0,02 mm de Hg = 115°C;  $n_D^{20} = 1,4670$ .

15 Análisis :  $C_{14}H_{25}O_5P = 304,32$   
Calculado : C% 55,25 H% 8,28 P% 10,18  
Encontrado: 55,0 8,4 10,5

20 - el fosfato de O,O-bis (2'-cloroetil) O-(3-oxo 2-metil ciclopenten-1-ilo) [I, con  $R_1=R_2=CH_2CH_2Cl$ ;  $R_3=CH_3$ ;  $X = Y = O$ ], por acción del clorofosfato de O,O-bis (2-cloroetilo) [preparado aplicando el método de BERNARD FISZER y JAN MICHALSKI : Roczniki Chem. 26, 688. (1952) (CA: 49, 2306c)] sobre la 2-metil ciclopentano 1,3-diona; rendimiento 67%; p. de eb. a  $5 \times 10^{-3}$  mm de Hg = 135°C;  $n_D^{20} = 1,5022$ .

25 Análisis :  $C_{10}H_{15}Cl_2O_5P = 317,11$   
Calculado : C% 37,88 H% 4,77 Cl% 22,36 P% 9,77  
Encontrado: 38,0 4,5 22,2 9,9

30  
22.4.69.

- El 2-oxo 2-(3'-oxo 2'-metilciclopenten-1'



13 MA

5 -iloxi) dioxa fosfolano - 1,3,2  $\square$ I, con  $R_1 + R_2 =$   
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $R_3 = \text{CH}_3$ ;  $X = Y = \text{O}$ ] por acción del 2-cloro  
 2-oxo dioxa fosfolano 1,3,2  $\square$  preparado aplicando el mé-  
 todo de R.S. EDMUNDSON Chem. and Ind. 1828 (1962)] sobre la  
 2-metil ciclopentano 1,3-diona; rendimiento: cuantitativo;  
 p. de f. = 85°C (con descomposición).

10 - el fosfato de 0,0-difenil 0-(3-oxo 2-metil  
 ciclopenten-1-ilo)  $\square$ I con  $R_1 = R_2 =$  fenilo;  $R_3 = \text{CH}_3$ ;  
 $X=Y=\text{O}$ ] por acción del clorofosfato de 0,0-difenilo  
 $\square$  preparado aplicando el método de P. BRIGL y H. MULLER  
 Ber. 72, 2121 (1939)] sobre la 2-metil ciclopentano  
 1,3-diona; rendimiento 72%.

Análisis :  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P} = 344,3$   
 Calculado : C% 62,79 H% 4,98 P% 9,00  
 15 Encontrado: 62,9 4,8 9,1

20 - el tiofosfato de 0,0-dimetil 0-(3-oxo 2-me-  
 til ciclopenten-1-ilo)  $\square$ I con  $R_1=R_2=R_3=\text{CH}_3$ ;  $X = \text{S}$ ;  $Y =$   
 $\text{O}$ ] por acción del clortiofosfato de 0,0-dimetilo (pre-  
 parado aplicando el método de J. H. FLETCHER Am. Soc.  
 72, 2 461 (1950)] sobre la 2-metil ciclopentano 1,3-dio-  
 na; rendimiento: 33%;  $n_D^{21} = 1,5152$ .

Análisis :  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{PS} = 236,23$   
 Calculado : C% 40,67 H% 5,53 P% 13,14  
 Encontrado: 40,7 5,6 12,9

25 - el tiofosfato de 0,0-dietil 0-(3-oxo 2-me-  
 til ciclopenten-1-ilo)  $\square$ I, con  $R_1 = R_2 = -\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R_3 = \text{CH}_3$ ;  
 $X = \text{S}$ ;  $Y = \text{O}$ ] por acción del clortiofosfato de 0,0-dieti-  
 lo  $\square$  preparado aplicando el método de J.H. FLETCHER, Am.  
 Soc. 72, 2.461 (1950)] sobre la 2-metil ciclopentano  
 1,3-diona; rendimiento 60%; p. de eb. a  $5 \times 10^{-3}$  mm de Hg

30  
22.4.69.

= 99°C;  $n_D^{21} = 1,5040$ .



Análisis :  $C_{10}H_{17}O_4PS = 264,29$

Calculado : C% 45,44 H% 6,49 P% 11,74

Encontrado: 45,6 6,5 11,9

5 - El fosfato de O,O-dietil O-(3-oxo 2-etil ciclopenten-1-ilo) [I, con  $R_1 = R_2 = R_3 = C_2H_5$ ;  $X=Y=O$ ] por acción del clorofosfato de O,O-dietilo [preparado aplicando el método de A.C. POSHKUS y J. E. HERWEH, Am. Soc. 79, 6127 (1957)] sobre la 2-etil ciclopentano 1,3-diona; rendimiento: 85%; p. de eb. a  $10^{-4}$  mm de Hg = 85°C.

10 - el fosfato de O,O-dietil O-(3-oxo 2-isopropil ciclopenten-1-ilo) [I, con  $R_1=R_2=C_2H_5$ ;  $R_3 =$  isopropilo;  $X=Y=O$ ] por acción del clorofosfato de O,O-dietilo [preparado aplicando el método de A. C. POSHKUS y J. E. HERWEH. Am. Soc. 79, 6127 (1957) sobre la 2-isopropil ciclopentano 1,3-diona]; rendimiento: 75%; p. de eb. a  $10^{-4}$  mm de Hg = 93°C;  $n_D^{22} = 1,4649$ .

15 Por lo que se sabe, todos los compuestos anteriores de fórmula general I no están descritos en la bibliografía.

20 Estudio de la actividad pesticida del fosfato de O,O-dimetil O-(3-oxo 2-metil 1-ciclopentenilo) (compuesto A).

25 A) Actividad insecticida: Las propiedades insecticidas del compuesto A son puestas en evidencia por ensayos sobre gorgojos, pulgones, moscas y cucarachas. Así es como por un ensayo de microcontacto sobre mosca, es decir por aplicación sobre el insecto de una microgota de solución del compuesto que se ha de ensayar, el fosfa-

30  
22.4.69.



to de 0,0-dimetil 0-(3-oxo 2-metil 1-ciclopentenilo) se muestra al menos 16 veces más activo que el lindane (isómero gamma del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano). El mismo compuesto, en un ensayo de microcontacto sobre cucaracha (Blabera germanica) se muestra 20 veces más activo que el lindane. El compuesto A manifiesta igualmente su actividad en un ensayo sobre pulgón de la haba (Aphis fabae) = con 125 ppm entraña la mortalidad del 95% de los pulgones tratados, mientras que, con la misma concentración, el dimetoato [ditiofosfato de 0,0-dimetil S-(N-metil carbamoil metilo)] no provoca más que 22% de mortalidad. Finalmente, sobre gorgojo, un ensayo, efectuado por acción de vapor, muestra que el compuesto A posee una actividad insecticida análoga a la del lindane.

B) Actividad acaricida: La actividad acaricida del compuesto A es puesta en evidencia por ensayos sobre Tetranychus telarius. Los ácaros adultos son depositados en el centro de hojas de judía recubiertas con cola en su periferia. Se efectúa una pulverización de una solución del compuesto A en una dosis correspondiente a 1000 ppm. Se recuentan los seres vivos y los muertos al cabo de tres días. Bajo estas condiciones, el compuesto A entraña una mortalidad de 100%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 14 de Mayo de 1.968, bajo el número P.V. 151.734, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

19.5.69.

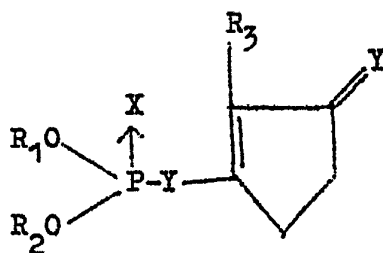
REIVINDICACIONES

13



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:

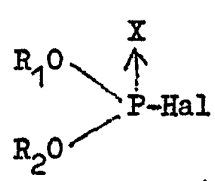
- 5 1.- Un procedimiento de preparación de nuevos compuestos fosforados de fórmula general



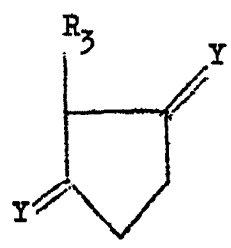
en la cual  $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes, representan un radical alcohilo eventualmente sustituido, una cadena hidocarbonada alifática interrumpida por uno o varios átomos de oxígeno no contiguos, un radical aralcohilo eventualmente sustituido, un radical cicloalcohilo eventualmente sustituido, un radical arilo eventualmente sustituido; o bien  $R_1$  y  $R_2$  representan conjuntamente un grupo etileno o propileno eventualmente sustituido;  $R_3$ , idéntico a  $R_1$  o diferente de  $R_1$ , idéntico a  $R_2$  o diferente de  $R_2$ , representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo eventualmente sustituido, un radical alquenilo eventualmente sustituido; X e Y, idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, caracterizado porque se condensa un éster fosfórico de fórmula general

22.4.69.

30



en la cual Hal representa un átomo de bromo o de cloro; y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X conservan los significados antes citados, en presencia de un agente básico, con un derivado del ciclo-pentano de fórmula general



5 en la cual Y y R<sub>3</sub> conservan los significados antes citados, para obtener el fosfato deseado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente básico es una base terciaria tal como la piridina o la trietilamina.

10 3.- Un procedimiento de preparación de nuevos compuestos fosforados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1969

P. A.

A. García de Llanos  
 P. A. (F. A.)

G.D.S.  
 22.4.69.

