



1

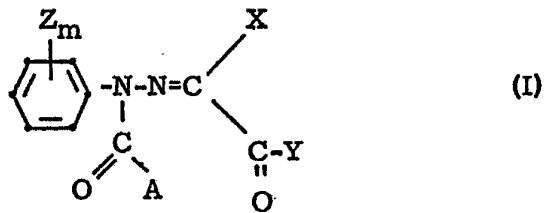
La presente invención se refiere a nuevos compuestos acíclicos de 1,2-dicarbonil-fenilhidrazonas que tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así como a procedimientos para su preparación. -

5

Se ha dado a conocer que determinadas fenilhidrazonas, derivadas de dinitrilo malónico, tales como α, α -diciano-carbonil-3,4-diclorofenilhidrazona, pueden ser utilizadas para combatir insectos (compárese: Patente norte-americana No. 3.157.569).

10

Se ha encontrado que los nuevos derivados N-acíclicos de 1,2-dicarbonil-fenilhidrazonas de la fórmula general



15

en la cual representan

X ciano, halógeno, nitro o azido,

Y alquilo, alcoxi o NRR' ,

R y R' hidrógeno, alquilo o arilo,

20

Z sustituyentes iguales o distintos del grupo consistente en alquilo y sustituyentes electronegativos,

m un número entero de 1 a 5, .

A alquilo, arilo, halogenoalquilo o halogenoarilo,

tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

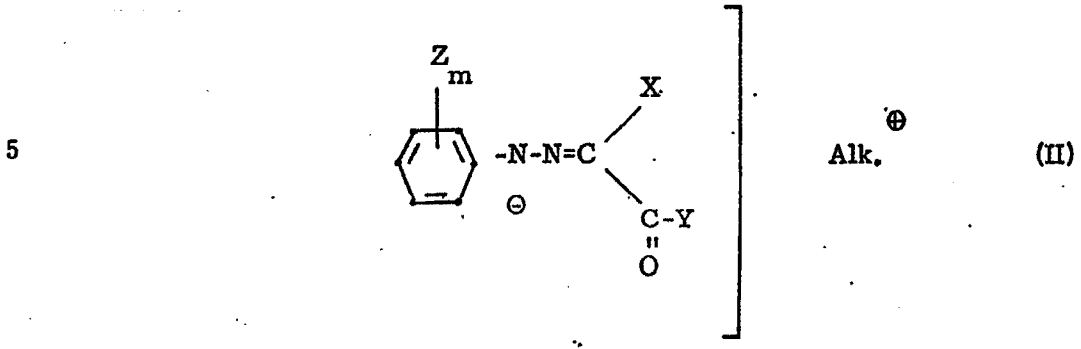
25

Además, se ha encontrado que los compuestos



1 N-acílicos de la fórmula (I) son obtenidos, si

(a) las sales alcalinas de 1,2-dicarbonilfenilhidrazonas de la fórmula



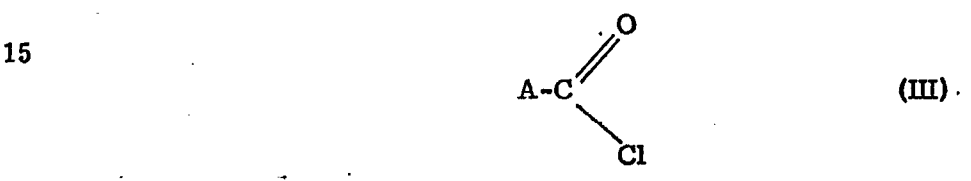
en la cual

10 X, Y, Z y m tienen los significados arriba definidos y

Alk representa un catión de sodio o de potasio,

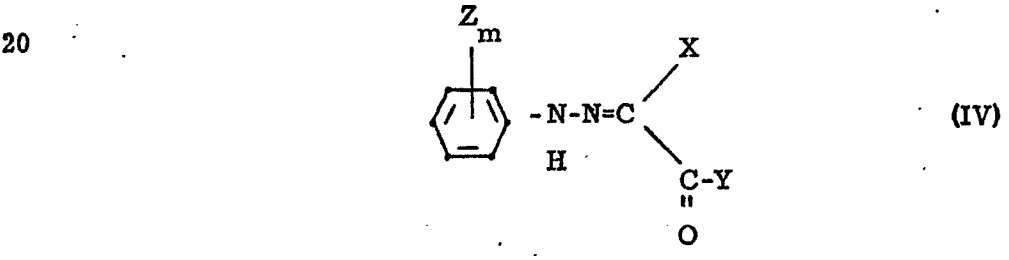
eventualmente en presencia de disolventes polares, se hacen reaccionar

con derivados de cloruros de ácidos de la fórmula



en la cual A tiene el significado arriba indicado, o

(b) 1,2-dicarbonil-fenilhidrazonas de la fórmula



en la cual X, Y, Z y m tienen los significados arriba especificados, se

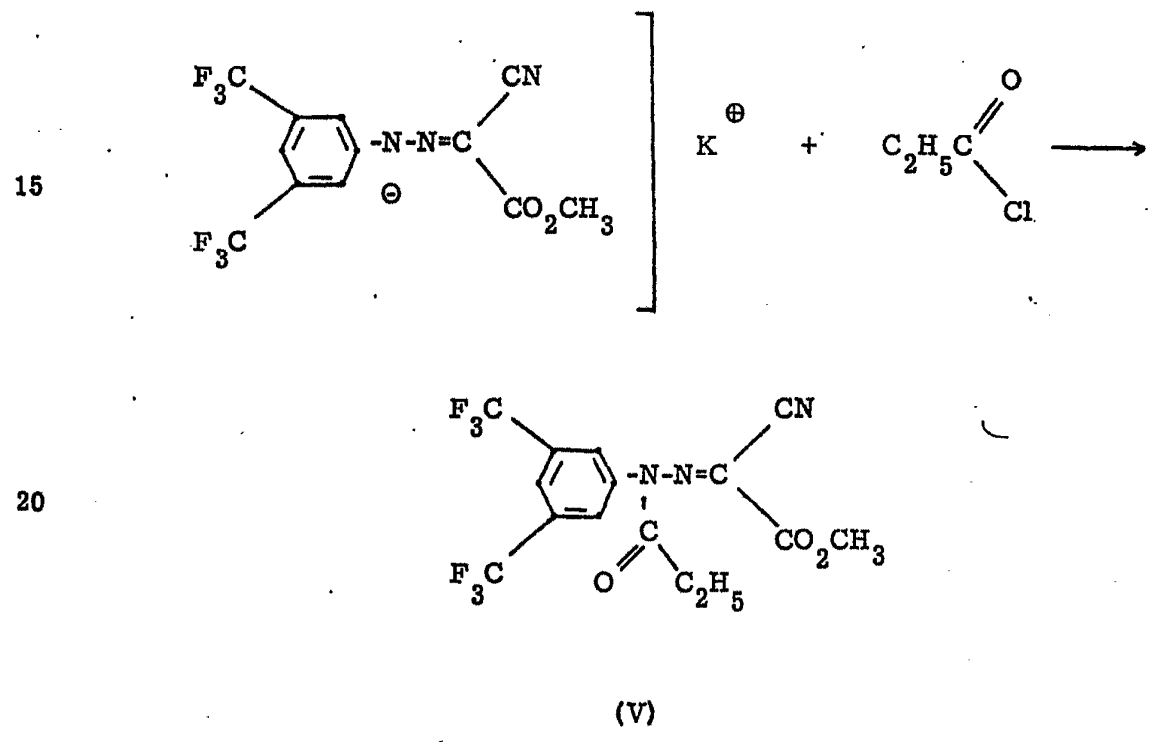
25

4 JUL 1950

1 hacen reaccionar en un disolvente polar, en presencia de un equivalen-
te de un agente ligador de ácidos, con cloruros de ácidos carboxílicos
de la fórmula (III).

5 Ha de considerarse manifiestamente sorprenden-
dente el hecho de que las fenilhidrazonas según el invento muestran
una eficacia insecticida y acaricida más fuerte que las fenilhidrazonas
químicamente muy similares anteriormente conocidas.

Si se aplican, como sustancias de partida, por
ejemplo, la sal potásica de la ciano-carbometoxicarbonil-3,5-bis-tri-
10 fluormetil-fenilhidrazona y el cloruro de ácido propiónico, para el
desarrollo de la reacción según el procedimiento (a) resulta el siguien-
te esquema de fórmulas:



25 La reacción según el procedimiento (b) s de-



1 sarrolla en forma análoga.

Las fenilhidrazonas que sirven de sustancias de partida, están terminantemente caracterizadas por las fórmulas (II) y (IV) arriba indicadas.

5 En estas fórmulas, X representa preferiblemente ciano, cloro o nitro, Y alquilo y alcoxi cada uno con 1 a 4 átomos de carbono, Z representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, así como substituyentes, tales como halógeno, por ejemplo, cloró, bromo, y fluor, halogenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono y
10 1 a 3 átomos de halógeno, tales como cloro, bromo y fluor, nitro y alquilsulfonilo de bajo peso molecular o perfluoralquilsulfonilo, n representa preferiblemente 1 a 3.

Las sales alcalinas de las fenilhidrazonas de la fórmula (IV) pueden ser preparadas en forma sencilla, de tal manera que un equivalente de la hidrazona (IV) es agitado con un equivalente de hidróxido de potasio o de sodio en etanol a 20-40°C y el producto de reacción es concentrado hasta la cristalización. La sal obtenida
15 convenientemente es secada rigurosamente. Según otra forma de preparación, se disuelve un equivalente de la hidrazona (IV) en benceno, se agrega un equivalente de metilato de sodio o de potasio y se calienta hasta la ebullición y se separa el metanol formado por destilación
20 aceotrópica. Por concentración se obtiene la sal alcalina sólida o se emplea la solución o suspensión bencénica de la sal alcalina directamente para la reacción ulterior.

25 Para la preparación de las fenilhidrazonas (IV),



1 convenientemente se hace reaccionar una amina diazotada correspondien-
temente sustituida, eventualmente en un disolvente, tal como agua o
alcohol, a temperaturas entre -20° y $+30^{\circ}\text{C}$ y a un valor pH de prefe-
5 riblemente 4 a 8 con correspondientes compuestos activos de metileno,
agregándose convenientemente un agente ligador de ácidos, tal como
acetato de sodio o carbonato de sodio, para ligar el ácido formado.

Sin embargo, pueden prepararse las fenil-
hidrazonas de la fórmula (IV) también de tal manera que, en lugar del
componente de metileno, en la misma forma que la arriba indicada,
10 se aplican compuestos de 2-halogeno-1, 3-dicarbonilo. Los compuestos
de halógeno así obtenidos pueden hacerse reaccionar con cianido, ácido
y nitrato alcalinos para formar los correspondientes ciano-, ácido-
y nitro-compuestos.

Los cloruros de ácidos aplicados, además, co-
15 mo compuestos de partida, son conocidos y están caracterizados termi-
nantemente por la fórmula (II). En ésta, A representa preferiblemente
alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y fenilo, ambos eventualmente sus-
tituidos por cloro, bromo o fluor.

Para las reacciones (a) y (b) según el invento,
20 como diluyentes pueden emplearse disolventes polares orgánicos iner-
tes. A éstos pertenecen particularmente nitrilos, tales como acetoni-
trilo, cetonas, tales como acetona, formamidas, tales como dimetil-
formamida, y éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y
dioxano.

25 En la realización del procedimiento (b) se agre-



1 ga un agente ligador de ácidos. Para ello se prestan bien aminas terciarias, tales como por ejemplo, trietilamina, dimetilnilina y piridina, pero también carbonatos alcalinos y óxidos alcalino-térreos, tales como carbonato de sodio e hidróxido de sodio.

5 En ambos procedimientos, las temperaturas de reacción están, por lo general, entre $+10^{\circ}$ y $+180^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 20° y 150°C .

10 En la realización de la reacción según los procedimientos (a) y (b), convenientemente se aplican las sustancias de partida en proporciones equimolares, los cloruros de ácidos carboxílicos eventualmente en un pequeño exceso. La reacción queda terminada, por lo general, al cabo de 3 a 8 horas. El cloruro formado en la reacción, por ejemplo, el cloruro de álcali o el hidrocloreuro de amina, es separado por filtración y el compuesto según la invención de la fórmula (I) es obtenido directamente por concentración de la solución de
15 reacción o por recristalización del residuo que queda después de la destilación del disolvente.

Las sustancias activas según el invento muestran, a una baja fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas.
20 Por ello, las sustancias activas pueden ser aplicadas con buen éxito para combatir insectos nocivos chupadores y mordedores, dípteros, así como ácaros (Acarina).

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones, tales como el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), cochinillas, tales
25



1 Si las fenilhidrazonas son aplicadas en forma
de sus sales, su eficacia cambia, por lo general, tan solo a un grado
sumamente insignificante.

5 Las sustancias activas según el invento pueden
ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como solucio-
nes, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas
formulaciones son preparadas en forma usual, por ejemplo, mezclán-
dose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes lí-
quidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el em-
10 pleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emulsivos y/o
agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como dilu-
yente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos
como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente,
como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xi-
15 leno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como cloro-
bencenos, parafinas, tales como fracciones de petróleo, alcoholes,
tales como metanol y butanol, disolventes fuertemente polares, tales
como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua, como
sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como
20 caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales
como ácido silícico altamente disperso y silicatos, como emulsivos,
emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxi-
etileno y ácidos grasos, éteres de polioxi-etileno y alcoholes grasos, por
ejemplo, éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arli-
25 cos, como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, lejías de desecho



1 de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

5 Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales o en forma de sus composiciones de formulación o de composiciones de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en estado listo para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego, pulverización o rociada, espolvoreo, distribución o producción de neblina.

15 La concentración de las sustancias activas en las preparaciones listas para el uso, puede variar dentro de límites amplios. Por lo general, está entre 0,001 % y 5 %. Sin embargo, en la aplicación según determinados procedimientos modernos, pueden aplicarse también preparaciones muy concentradas de sustancias activas. En las mismas, la concentración de las sustancias activas es-
20 tá por ejemplo entre 20 % y 80 %.

Las sustancias activas muestran también cierto efecto fungicida, particularmente contra hongos fitopatógenos, así como un efecto insecticida general, por ejemplo, contra hongos y bacterias, que son de importancia en la desinfección y conservación técnica.

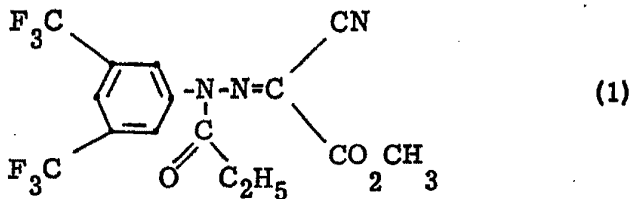
25



1

Ejemplo 1.

5



10

18,8 g (0,05 moles) de sal potásica seca de la ciano-carbometoxicarbonil-3,5-bistrifluormetil-fenilhidrazona se suspenden en 200 ml de acetonitrilo seco y bajo agitación se agrega gota a gota una solución de 6 g (0,05 moles) de cloruro de propionilo en 50 ml de acetonitrilo. Subsiguientemente se agita durante 4 horas a 50°C. Se concentra la suspensión en el vacío y se recristaliza el residuo en 200 ml de ligroina. Se obtienen 15,5 g (78 % de la teoría) de cristales incoloros del P.f. = 125°C.

15

La sal potásica aplicada como sustancia activa, puede ser preparada por ejemplo de la siguiente manera:

20

Se disuelve 1 mol de hidrazona en etanol a 60°C y se agrega 1 mol de lejía potásica etanólica. Al cabo de poco tiempo se precipita la sal de potasio. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se lava con éter y se seca a 80-100°C en el vacío.

25

Una forma de preparación ulterior es realizada como sigue:

Se disuelve la hidrazona a 60°C en benceno o tolueno, se agrega un equivalente de metilato de sodio u otro alcoholato de sodio y subsiguientemente se destila el metanol formado. A conti-



Nr.	Z	X	Y	A	P.f. °C
(2)	3,5-CF ₃	CN	OCH ₃	C ₆ H ₅	160
(3)	3,5-CF ₃	CN	OCH ₃	CH ₃	134
(4)	3,5-CF ₃	CN	OCH ₃	C ₃ H ₇	93
(5)	2-Cl, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	C ₆ H ₅	144
(6)	2-Cl, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	C ₂ H ₅	101
(7)	2-Cl, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	CH ₃	121
(8)	2,4,5-Cl ₃	CN	OCH ₃	C ₆ H ₅	162
(9)	2,4,5-Cl ₃	CN	OCH ₃	C ₂ H ₅	159
(10)	2,4,5-Cl ₃	CN	OCH ₃	CH ₃	143
(11)	2-Cl, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	C ₃ H ₇	122
(12)	2,4,5-Cl ₃	CN	OCH ₃	C ₃ H ₇	98
(13)	2,4,5-Cl ₃	CN	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	138
(14)	3,4,5-Cl ₃	CN	OC ₂ H ₅	CH ₂ Cl	145-148
(15)	2,4,5-Cl ₃	CN	t-C ₄ H ₉	CH ₃	165-168
(16)	2-CF ₃ , 4-Cl	CN	t-C ₄ H ₉	CH ₃	120-128
(17)	2-CF ₃ , 4-Cl	CN	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	112-118
(18)	2-CF ₃ , 4-Cl	CN	t-C ₄ H ₉	CH=C(CH ₃) ₂	135
(19)	3,4,5-Cl ₃	CN	OCH ₃	CH ₃	150
(20)	3,5-CF ₃	CN	OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	122
(21)	2,4,5-Cl ₃	CN	CH ₃	CH ₂ Cl	148
(22)	3,5-CF ₃	CN	CH ₃	CH ₂ Cl	149-150
(23)	3,5-CF ₃	CN	CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	115-118
(24)	3,5-CF ₃	CN	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	85
(25)	3,5-CF ₃	CN	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	115-117



1969

Nr.	Z	X	Y	A	P. f. °C
(26)	3, 5-CF ₃	CN	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	131-133
(27)	3, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	-CHCl ₂	115
(28)	3, 5-CF ₃	CN	OCH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	109
(29)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	-CHCl ₂	132-134
(30)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	128
(31)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	136
(32)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl	94-96
(33)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	136-138
(34)	2, 4, 5-Cl ₃	CN	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	129



1

Ejemplo A.

Ensayo con larvas de Phaeton.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas, y sobre las hojas se colocan larvas de crisomelas de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*).

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas de crisomelas, y 0 % que no fué matada ninguna larva de crisomela.

20

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

25

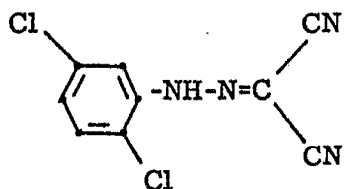


T A B L A

(insectos nocivos para plantas)

larvas de Phaedon

Substancias activas concentración grado de destruc-
de la subs. act. de la subs. act. ción en % al cabo
en % en % de 3 días



(conocido)

	0, 2	100
	0, 02	0
(1)	0, 2	100
	0, 02	100
	0, 002	100
(2)	0, 2	100
	0, 02	100
	0, 002	85
(3)	0, 2	100
	0, 02	100
(10)	0, 2	100
	0, 02	80
(9)	0, 2	100
	0, 02	95
(12)	0, 2	100
	0, 02	100



1 Ejemplo B.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5 Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su estado húmedo de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas de arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

15 Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

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

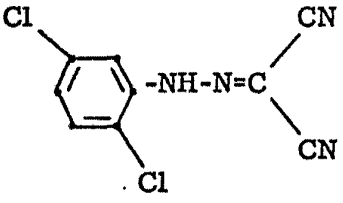
25

T A B L A

(ácaros nocivos para plantas)

Plutella



Substancias activas	concentración de la subs. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>
(1)	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>65</p>
(4)	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>70</p>
(6)	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>100</p>
(11)	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>100</p>



1

Ejemplo C.

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de chauchas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas. Estas plantas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*).

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros, y 0 % que no fue matado ningún ácaro.

20

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

25

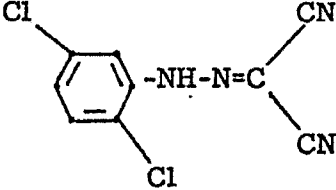
4 JUL. 1969



T A B L A

(ácaros nocivos para plantas)

Tetranychus urticae

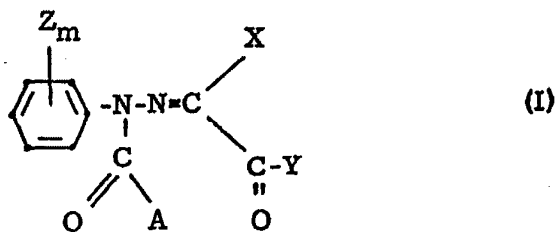
Substancias activas	concentración de la subs. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 8 días
 (conocido)	0,2 0,02	70 0
(3)	0,2 0,02	100 70
(1)	0,2 0,02	90 70
(4)	0,2 0,02	100 98
(6)	0,2 0,02	98 70



N O T A

5. 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 con el nº. P 17 68 834.5 de 5 de Julio de 1968, 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 sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO ACARICIDA A BASE DE DERIVADOS DE FENILHIDRAZONA; caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la preparación de un medio acaricida a base de derivados de fenilhidrazona, caracterizado porque N-acil-1,2-dicarbonil-fenilhidrazonas de la fórmula



25.

en la cual representan X ciano, halógeno, nitro o azido, Y alquilo, alcoxi o NRR', R y R' hidrógeno, alquilo o arilo, Z sustituyentes iguales o distintos del grupo con-

30.



4

sistente en alquilo y sustituyentes electronegativos, m un número entero de 1 a 5, A alquilo, arilo, haloge noalquilo o halogenoarilo, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con

5. materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las mol turaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos

15. emulsionadores no ionógenos ó aniónicos ó lignina des lixiviaciones sulfíticas o celulosa metílica.

20. 3.- Procedimiento para la preparación de un medio acaricida a base de derivados de fenilhidrazona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presen te Memoria.

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

4 JUL. 1969

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MEDER
En su Férmodar E. Hernández Ruiz