

7-9-72

375924



375924

27 ENE. 1970

PATENTE DE INVENCION

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

SC. 3493.

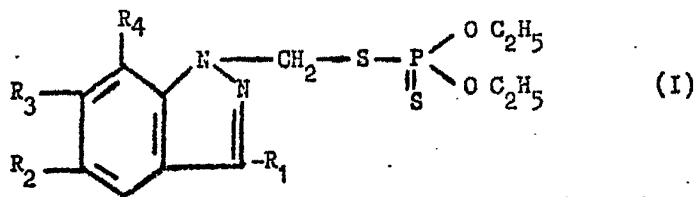
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES FOSFORICOS

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

La presente invención se refiere a nuevos ésteres fosfóricos de fórmula general:



su preparación y las composiciones que los contienen

375924

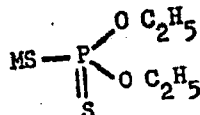
27



En la fórmula general (I), R₁ representa un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro, o un radical ciano, R₂ representa un átomo de hidrógeno, o de halógeno de preferencia un átomo de cloro, o un radical nitro y R₃ y R₄, idénticas o diferentes, representan

5. un átomo de hidrógeno o de halógeno, de preferencia un átomo de cloro.

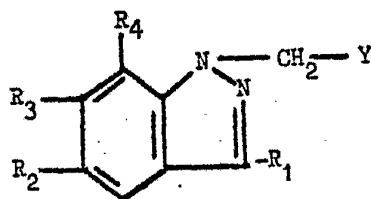
Segun la invención, estos nuevos ésteres fosfóricos pueden obtenerse por acción de un derivado fosforado de fórmula general:



(II)

en la que M representa un átomo de metal alcalino o un ión amonio, sobre un derivado del indazol de fórmula general:

10.



(III)

en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ están definidas como precedentemente e Y representa un resto de éster reactivo tal como un átomo de halógeno o un resto de éster sulfúrico o sulfónico.

15.

El derivado de fórmula general (II) se emplea en forma de sal de metal alcalino, eventualmente preparada in situ, o de sal de amonio o de amina

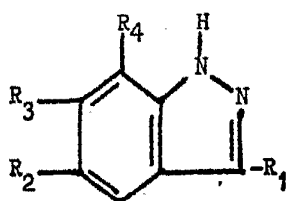


375924

La reacción se efectua de preferencia en un disolvente orgánico, y mas particularmente en un alcohol como etanol, una cetona como la acetona o la metiletilcetona, un éster como el acetato de etilo, un nitrilo como el acetonitrilo o un hidrocarburo aromático como el benceno,

5. a una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y 100°C.

Los productos de fórmula general (III) pueden obtenerse a partir de los derivados del indazol de fórmula general:



(IV)

en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ estan definidas como precedentemente, por hidroximetilación por medio del formol seguido de la transformación del radical hidroxí en éster reactivo.

10.

Los derivados del indazol de fórmula general (IV) pueden obtenerse segun uno de los métodos descritos en "The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Ring), A. Weissberger, Edit. Interscience Publishers, Par 3, 299-382 (1.957)".

15.

Los nuevos ésteres fosfóricos de fórmula general (I) presentan notables propiedades insecticidas y acaricidas; son activos por contacto y por ingestión directa. Se han mostrado particularmente activos sobre los dípteros, los coleópteros, los hemípteros, los lepidópteros, los ortópteros y los acaríanos.

20.

Entre los productos de fórmula general (I) aquellos para los cuales R₁ representa un átomo de halógeno o un radical ciano, R₂ representa un átomo de halógeno y R₃ y R₄ representan átomos de hidrógeno



son particularmente interesantes. Mas particularmente aun deben mencionarse los productos siguientes:

- O,O-dietilditiofosforilmetil-1 dicloro-3,5 indazol
- O,O-dietilditiofosforilmetil-1 ciano-3 cloro-5 indazol.

5. La presente invención se refiere igualmente a las composiciones insecticidas y acaricidas agricolas que contienen como producto activo al menos un éster fosfórico de fórmula general (I) en asociación con uno o varios diluyentes o adyuvantes compatibles con él o los productos activos convenientes para la utilización en agricultura. En estas composiciones el contenido en producto activo puede estar comprendido entre
10. 0,005 % y 80 % en peso.

- Las composiciones pueden ser sólidas y si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselguhr, el fosfato tricálcico, el polvo de corcho, el negro adsorbente o incluso una arcilla como el kaolin o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan ventajosamente por triturado del compuesto activo con el diluyente sólido o por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si es necesario, triturado del producto con el fin
15. de obtener un polvo.

- Tambien se pueden obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que él o los productos segun la invención se disuelven o dispersan. La composición pueda presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidro-orgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no iónico, por ejemplo sulfurricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensados de óxido de etileno, tales como condensados de óxido de etileno con octilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhídrosorbitoles que se han solubilizado por esterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con óxi
- 20.
- 25.
- 30.



375924

do de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no-iónico, porque no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, los ésteres fosfóricos según la invención pueden utilizarse en forma de concentrados autoemulsificables que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con el citado agente, una simple adición de agua permite obtener composiciones listas para su empleo.

5.

Los nuevos ésteres fosfóricos de fórmula general (I) se emplean de preferencia a razón de 5 a 200 g de materia activa por hectólitro de agua.

10.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, muestran como puede ponerse en práctica la invención.

EJEMPLO 1

A una solución de 14 g de clorometil-1 cloro-3 nitro-5 indazol en 100 cm³ de acetona, se añaden 12,8 g de O,O-dietilditiofosfato de amonio. Se deja agitar durante 8 horas a 25°C aproximadamente. El precipitado formado se filtra y la acetona se evapora bajo presión reducida. El aceite residual se recoge por 150 cm³ de cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente por 150 cm³ de agua destilada, 150 cm³ de una solución acuosa de bicarbonato potásico al 10 % (p/v) y 150 cm³ de agua destilada. Tras secado sobre sulfato sódico anhidro, tratamiento con negro decolorante y concentración bajo presión reducida, se obtienen 19 g de O,O-dietilditiofosforimetil-1 cloro-3 nitro-5 indazol que funde a 50°C.

15.

20.

25.

El clorometil-1 cloro-3 nitro-5 indazol, que funde a 110°C, que se utiliza como producto de partida se obtiene por acción del cloruro de tionilo sobre hidroximetil-1 cloro-3 nitro-5 indazol, que funde a 180°C, preparado por acción del formol sobre cloro-3 nitro-5 indazol, que funde a 222°C, a su vez preparado por nitración del cloro-3 indazol. El cloro-3 indazol, que funde a 149°C, se prepara según el procedimiento descrito por E. STEPHENSON Org. Synth., 29, 55 (1.949).

30.

375924 27 EN. 81



EJEMPLO 2

A una solución de 15,3 g de clorometil-1 ciano-3 indazol en 200 cm³ de acetona, se añaden 16,5 g de 0,0-dietilditiofosfato amónico. Se deja agitar 8 horas a 25°C aproximadamente. El precipitado formado se filtra y la acetona se evapora bajo presión reducida. El sólido residual da por recristalización en etanol 22 g de 0,0-dietilditiofosforilmetil-1 ciano-3 indazol que funde a 66°C.

El clorometil-1 ciano-3 indazol que se utiliza como producto de partida se obtiene por acción del cloruro de tionilo sobre el hidroximetil-1 ciano-3 indazol que funde a 160°C, preparado por acción del formal sobre el ciano-3 indazol.

El ciano-3 indazol, que funde a 140°C, se prepara según el procedimiento descrito por J. MEISENHEIMER y coll., Ber. 57B, 1715 (1.924).

Operando como en el ejemplo 1 y a partir de las materias primas convenientes, se preparan los productos de fórmula (I) cuyos símbolos tiene los significados dados en la tabla siguiente:

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. (°C)
Cl	H	H	H	28°C
Cl	Cl	H	H	32°C
Cl	Cl	Cl	Cl	72°C

20

EJEMPLO 3

A una solución de 8 g de clorometil-1 ciano-3 cloro-5 indazol en 150 cm³ de acetona, se añaden 7,1 g de 0,0-dietilditiofosfato amó-

375924



5. nico. Se agita durante 6 horas a 25°C aproximadamente. El precipitado formado se filtra y la acetona se evapora bajo presión reducida. El aceite residual se recoge por 200 cm³ de cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente por 100 cm³ de agua destilada, 100 cm³ de una solución acuosa de sosa al 0,4 % (p/v) y 100 cm³ de agua destilada. Tras secado sobre sulfato sódico anhidro, tratamiento con negro decolorante y concentración bajo presión reducida, se obtienen, tras recristalización en etanol, 7 g de 0,0-dietilditiofosforilmetil-1 ciano-3 cloro-5 indazol que funde a 70°C.
10. - El clorometil-1 ciano-3 cloro-5 indazol, que funde a 130°C, que se utiliza como producto de partida, se obtiene por acción del cloruro de tionilo sobre el hidroximetil-1 ciano-3 cloro-5 indazol, que funde a 180°C preparado por acción del formol sobre el ciano-3 cloro-5 indazol, que funde a 40°C, a su vez preparado por acción del clorato sódico sobre el ciano-3 indazol.
- 15.

EJEMPLO 4

20. A una solución de 25 partes de 0,0-dietilditiofosforilmetil-1 cloro-3 nitro-5 indazol en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y de acetofehona, se añaden 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución obtenida se utiliza tras dilución en agua a razón de 200 cm³ de esta solución por 100 litros de agua.

- N O T A -

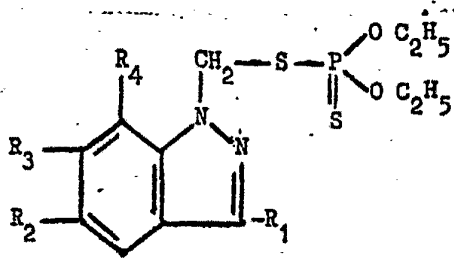
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia nº PV. 69 01551 de 27 de enero de 1.969, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y por lo que se solicita
30. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA

375924

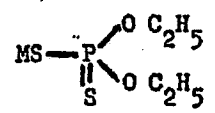


LA OBTENCION DE ESTERES FOSFORICOS, caracterizándose por lo siguientes:

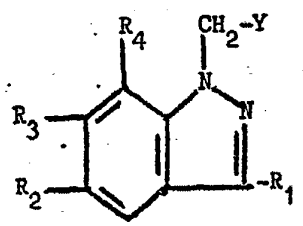
1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos de fórmula general:



5. en la que R₁ representa un átomo de halógeno o un radical ciano, R₂ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical nitro y R₃ y R₄ idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, caracterizado porque se hace reaccionar un derivado fosforado de fórmula general:



10. en la que M representa un átomo de metal alcalino o un ión amonio, eventualmente preparado in situ, sobre un derivado del indazol de fórmula general:



7-9-972

-9-

375924



27 ENE. 1970

en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 estan definidas como precedentemente e Y representa un resto de éster reactivo en un disolvente orgánico y a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C.

21.- Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

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

Madrid,

27 ENE. 1970

RHONE-POULENC S.A.

A. GÓMEZ ACEBO Y MODER

por el Firmado: F. Hernández Ruiz