



415234

PATENTE DE INVENCION

SC 4087/4233.

5234

F.E. 27-5-75
Int. Cl.: C07C 11/00 IN

Memoria Descriptiva

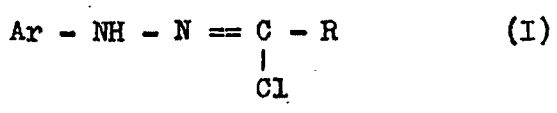
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE FENILHIDRAZONA

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, PARIS 8^o, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos derivados de la fenilhidrazona de fórmula general:

5.





5. en la que R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y Ar representa un radical fenilo sustituido por 3 átomos o radicales, idénticos o diferentes, elegidos entre los átomos de halógeno y radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, alquilo xi cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alqueniiloxi cuya parte alqueniilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono y alquiniiloxi cuya parte alquiniilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, siendo uno de los sustituyentes obligatoriamente un radical alquiloxi, alqueniiloxi ó alquiniiloxi.
- 10.

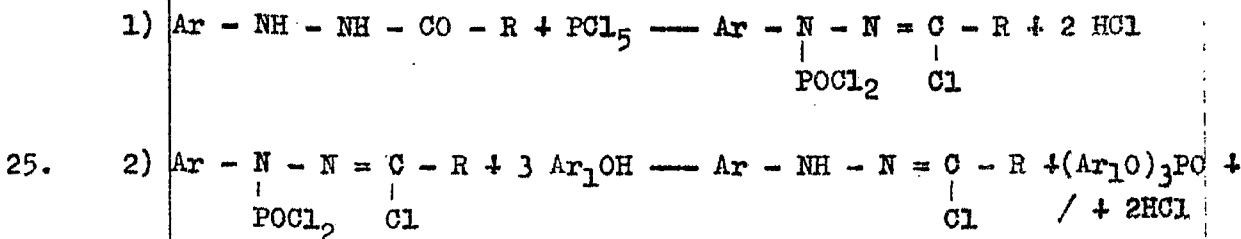
El procedimiento de la invención para preparar los nuevos productos de fórmula general (I), se caracteriza por hacer reaccionar un agente de cloruración, tal como pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo o cloruro de tionilo, con una fenilhidrazida de fórmula general:

15.



en la que R y Ar se definen como anteriormente.

20. Preferentemente, se emplea el pentacloruro de fósforo y la reacción puede ser esquematizada de la siguiente manera:



Los símbolos R y Ar se definen como anteriormente y Ar₁ representa un radical fenilo eventualmente sustituido.

30.

Generalmente, la fijación del cloro sobre la fenil-

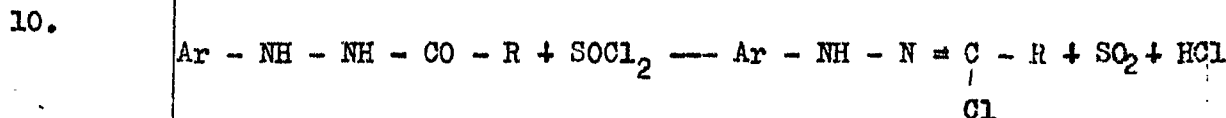
415234



hidrazida de fórmula general (II) se efectúa por calentamiento de la fenilhidrazida de fórmula general (II) y del pentacloruro de fósforo en un disolvente orgánico inerte, tal como tetracloruro de carbono o acetato de etilo.

5. La descomposición del complejo fosforado obtenido puede ser efectuada por calentamiento con un fenol en el mismo disolvente inerte.

Cuando se utiliza cloruro de tionilo, la reacción puede ser esquematizada de la manera siguiente:

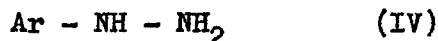


15. Generalmente, la reacción se efectúa por calentamiento de un disolvente orgánico, tal como tetracloruro de carbono.

La fenilhidrazida de fórmula general (II) puede ser obtenida por reacción de un ácido de fórmula general:



20. en la que R se define como anteriormente, o de un derivado de este ácido tal como un halogenuro o el anhídrido, con una fenilhidrazina de fórmula general:



25. en la que Ar se define como anteriormente.

La reacción se efectúa generalmente en un disolvente orgánico, tal como cloruro de metileno, acetato de etilo o un hidrocarburo aromático tal como benceno.

30. La fenilhidrazina de fórmula general (IV) puede ser obtenida a partir de una anilina de fórmula general:

Ar - NH₂

(V)

en la que Ar se define como anteriormente, por diazotación y después reducción de la sal de diazonio.

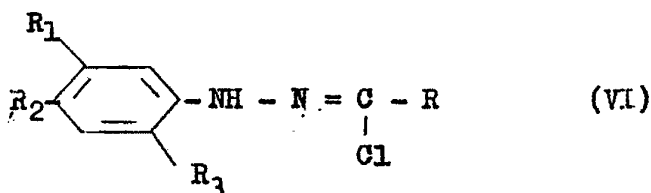
5. Los nuevos productos según la invención pueden ser eventualmente purificados por aplicación de métodos físicos, tales como cristalización o cromatografía.

10. Los nuevos productos de fórmula general (I) presentan unas propiedades insecticidas y acaricidas particularmente interesantes.

15. La actividad insecticida se manifiesta más particularmente por contacto sobre los Dípteros (*Musca doméstica*), los Coleópteros (*Tribolium confusum*) y los Lepidópteros (orugas de *Plutella maculipennis*) a unas dosis comprendidas entre 10 y 100 g de materia activa por hectólitro.

20. La actividad acaricida es interesante sobre los acaridos fitófagos (*Tetranychus telarius*) a unas dosis comprendidas entre 1 y 100 g de materia activa por hectólitro. A unas dosis comprendidas entre 1 y 200 g de materia activa por hectólitro se manifiesta una actividad ovicida importante.

25. De un interés totalmente particular son los productos de fórmula general (I) en la que los tres sustituyentes del núcleo fenilo están en posición -2, -4 y -5 y que pueden ser representados por la fórmula general:



30.



- en la que R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_1 representa un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o un radical alquiloxi cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alqueni-
 5. loxi cuya parte alqueni-
 lo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 representa un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 10. alquiloxi cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alqueni-
 loxi cuya parte alqueni-
 lo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, representando unos de los símbolos R_1 y R_2 un radical alquiloxi, alqueni-
 15. loxi, y R_3 representa un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro.

- Entre los productos de fórmula general (VI) pueden ser particularmente citados aquéllos para los cuales R representa un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo o terciobutilo, R_1 representa un radical isopropiloxi, aliloxi o propargiloxi y R_2 y R_3 representan cada uno un átomo de cloro.
 20.

- La presente invención se refiere igualmente a las composiciones insecticidas y acaricidas que contienen al menos un producto de fórmula general (I) en asociación con uno o mas diluyentes compatibles y convenientes para la utilización en agricultura. Estas composiciones pueden contener igualmente otros pesticidas compatibles tales como fungicidas.
 25. En estas composiciones, la proporción de producto de fórmula general (I) puede estar comprendida entre 80 y 0,005 %.
 30.



Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible tal como talco, magnesia calcinada, kieselguhr, fosfato tricálcico, polvo de corcho, negro adsorbente o incluso una arcilla tal como caolín o bentonita. Estas composiciones sólidas son ventajosamente preparadas por trituración 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, trituración del producto a fin de obtener un polvo.

Se pueden obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que el o los productos según la invención son disueltos o dispersados. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, emulsión o solución en un medio orgánico o hidroorgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no iónico, por ejemplo sulforricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensados de óxido de etileno tales como los condensados de óxido de etileno con octilfenol o ésteres de ácidos grasos de anhidrosorbitol que han sido solubilizados por eterificación de los radicales hidroxilo libres por condensación con óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no iónico, ya que no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, los productos según la invención pueden ser utilizados en forma de concentrados auto-emulsificables que contienen la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con dicho agente, permitiendo obtener una simple adición de agua composiciones listas para



el empleo.

Los productos de fórmula general (I) son empleados preferentemente a razón de 10 a 100 g de materia activa por hectólitro de agua, pero unas concentraciones inferiores pueden ser igualmente utilizadas.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la presente invención.

EJEMPLO 1

10. Una suspensión de 30,1 g de isobutiril-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina y de 21,5 g de pentacloruro de fósforo, en 200 cm³ de tetracloruro de carbono, se calienta a reflujo hasta el cese del desprendimiento gaseoso. A la solución obtenida, se añade, después de la refrigeración a 20°C, 32,4 g de fenol disueltos en 115 cm³ de tetracloruro de carbono y se calienta hasta el cese del desprendimiento gaseoso, llevando progresivamente la mezcla reaccional a reflujo. Se evapora el disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 50°C y se lava el sólido residual bajo agitación con 100 cm³ de éter isopropílico. Los cristales se separan por filtración, se lavan 2 veces con 10 cm³ de éter isopropílico enfriado a 5°C y se seca bajo presión reducida (0,5 mm de mercurio) a 20°C; se obtienen 23 g de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazona)-1 cloro-1 metil-2 propano que funde a 103°C.
- 15.
- 20.
25. La isobutiril-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina (P.F. = 162°C y después 169°C) que se utiliza como materia de partida, puede ser obtenida por reacción de cloruro de isobutirilo con dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazina, en acetato de etilo, en presencia de trietilamina.
30. La dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazina



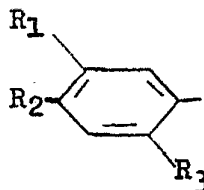
(P.F. = 132°C) puede ser preparada por reacción de nitrito de sodio con dicloro-2,4 propargiloxi-5 anilina, en ácido clorhídrico (d = 1,18), y ulterior reducción de la sal de diazonio así formada con cloruro estannoso.

5. La dicloro-2,4 propargiloxi-5 anilina (P.F. = 90°C) puede ser preparada por reducción del derivado nitrado correspondiente con hierro en etanol acuoso.

10. El dicloro-2,4 propargiloxi-5 nitrobenzeno (P.F. = 66°C) puede ser preparado por condensación del cloruro de propargilo con dicloro-2,4 nitro-5 fenol, en acetonitrilo, a reflujo, en presencia de carbonato de potasio.

EJEMPLOS 2 a 34

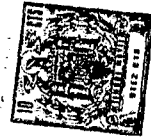
15. Operando como en el ejemplo 1 y a partir de materias primas convenientes, se pueden preparar los productos de fórmula general (I) en la cual Ar representa el radical:



20. y cuyos diferentes símbolos tienen los significados siguientes:

Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	-R ₃	P.F. (°C)
25. 2	-C(CH ₃) ₃	HC≡C-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	67 y después 77
3	-CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	143
4	-CH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	P.S. ⁺ = 38
5	-C ₂ H ₅	HC≡C-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	100
6	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	HC≡C-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	aceite
30. 7	-(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	aceite

415234



- 9 -

Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	-R ₃	P.F. (°C)
8	-(CH ₂) ₅ CH ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	aceite
9	-(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	aceite
10	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	aceite
11	-(CH ₂) ₂ CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	aceite
12	-C(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	P.S. ⁺ = 34
13	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	Cl-	-Cl	70 - 71
14	-C(CH ₃) ₃	CH ₃ O-	Cl-	-Cl	118 - 119
15	-C(CH ₃) ₃	H ₂ C=CH-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	87
16	-(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃ O-	Cl-	-Cl	70
17	-CH ₃	H ₂ C=CH-CH ₂ O-	Cl-	-Cl	87
18	-C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHO-	Cl-	-Cl	P.S. ⁺ = 27
19	-CH ₃	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)O-	Cl-	-Cl	47
20	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)O-	Cl-	-Cl	P.S. ⁺ = 27
21	-(CH ₂) ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)O-	Cl-	-Cl	P.S. ⁺ = 29
22	-CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)O-	Cl-	-Cl	aceite
23	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	Cl-	-Cl	64 y después 67
24	-(CH ₂) ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ O-	Cl-	-Cl	77
25	-CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ O-	Cl-	-Cl	68
26	-C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅ O-	Cl-	-Cl	121
27	-C(CH ₃) ₃	Cl-	HC≡C- CH ₂ O-	-Cl	71
28	-(CH ₂) ₂ CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	CH ₃ -	-Cl	57
29	-CH(CH ₃) ₂	Cl-	HC≡C- CH ₂ O-	-Cl	94
30	-C ₂ H ₅	HC≡C-CH ₂ O-	CH ₃ -	-Cl	74
31	-CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	CH ₃ -	-Cl	90
32	-CH ₃	Cl-	HC≡C- CH ₂ O-	-Cl	103
33	-C ₂ H ₅	Cl-	HC≡C- CH ₂ O-	-Cl	87
34	-(CH ₂) ₂ CH ₃	Cl-	HC≡C- CH ₂ O-	-Cl	P.S. ⁺ = 38

P.S. : punto de solidificación



Los productos de los ejemplos 6 a 11 y 22 han sido caracterizados por su análisis elemental y su espectro infrarrojo.

EJEMPLO 35

5. A 20 g de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazono)-1 cloro-1 metil-2 propano, se añaden 5 g de un producto de condensación de octilfenol y óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol, y una mezcla a volúmenes iguales de tolueno y de acetofenona hasta que la mezcla representa 100 cm³. La solución se utiliza, después de la dilución conveniente con agua, para destruir los acáridos.
- 10.

Según el efecto buscado, unas concentraciones de 1 a 100 g de materia activa por hectólitro permiten obtener buenos resultados.

15.

EJEMPLO 36

- A 50 partes de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazono)-1 cloro-1 metil-2 propano, se añade una parte de Tween 80 (monooleato del derivado polioxietilénico del sorbitol), 20 partes de lignosulfito de calcio y 29 partes de kieselguhr. Después de la trituration y tamizado, el polvo obtenido se utiliza, después de dilución en agua, para destruir los acáridos.
- 20.

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
30. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

415234

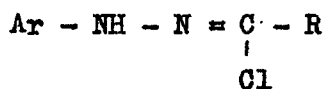


Francia bajo el número 72-18.895 de 26 de mayo de 1972, y
ter adición, nº 73-09.753 de 19 de marzo de 1973, acogién-
se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
cia del referido invento y por lo que se solicita Patente -
de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
PARA PREPARAR DERIVADOS DE FENILHIDRAZONA, caracterizándose
por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para preparar derivados de fe-
nilhidrazona, de fórmula general:

10.



en la que R representa un radical alquilo recto o ramifica-
do que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y Ar representa
un radical fenilo sustituido por 3 átomos o radicales, idénti-
cos o diferentes, elegidos entre los átomos de halógeno y
los radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de car-
bono, alquiloxi cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos
de carbono, alquenoiloxi cuya parte alquenoilo contiene de 2
a 4 átomos de carbono, y alquinoiloxi cuya parte alquinoilo
contiene de 2 a 4 átomos de carbono, siendo uno de los sus-
tituyentes obligatoriamente un radical alquiloxi, alquenoilo-
xi o alquinoiloxi; caracterizado porque se hace reaccionar un
agente de cloruración con una fenilhidrazida de fórmula ge-
neral:

15.

20.

25.



en la que Ar y R se definen como anteriormente.

30.

2ª.- Procedimiento para preparar derivados de



fenilhidrazona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 5 MAYO 1973

RHONE-POULENC S.A.

Y MODER
p. p. Firmado: L. Gascó Ferragudón