



PATENTE DE INVENCION

SC 4087/4234

415235

415235

F.E. 27-5-75

Int. Cl.²: C07C11A01N

Memoria Descriptiva

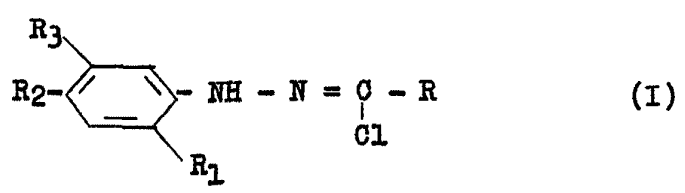
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE FENILHIDRAZONA

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

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

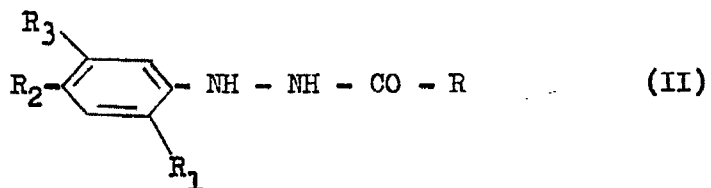
5.





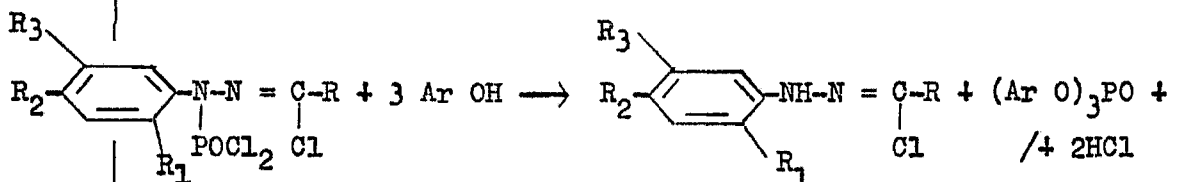
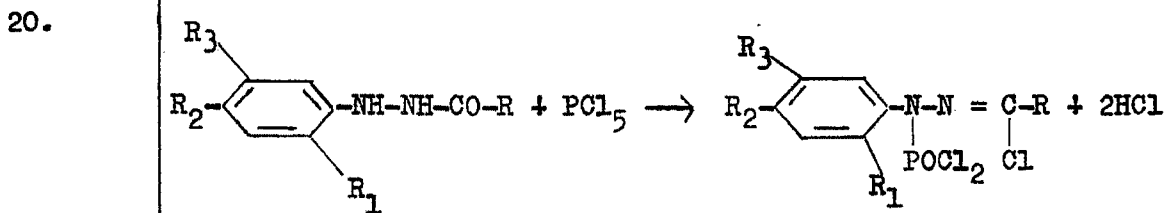
5. en la que R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y dos de los símbolos R_1 , R_2 y R_3 representan un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro y el tercero representa un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o un radical nitro.

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



en la que R, R_1 , R_2 y R_3 se definen como anteriormente.

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



30. Los símbolos : R, R_1 , R_2 y R_3 se definen como anteriormente y Ar representa un radical fenilo eventualmente sustituido.



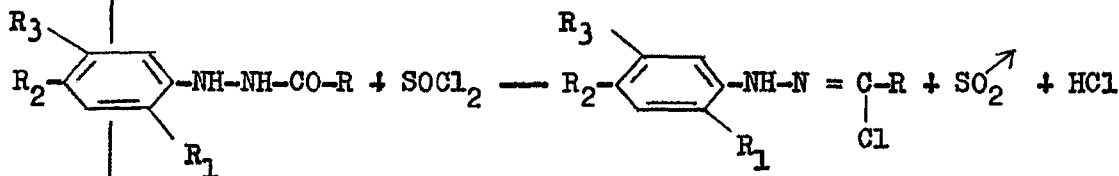
Generalmente, la fijación del cloro sobre la fenilhidrazida de fórmula general (II) se realiza por calentamiento de la fenilhidrazida de fórmula general (II) y del pentacloruro de fósforo, en un disolvente orgánico inerte, tal como tetracloruro de carbono.

5.

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

10.

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



15.

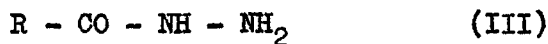
Los símbolos R, R₁, R₂ y R₃ se definen como anteriormente.

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

20.

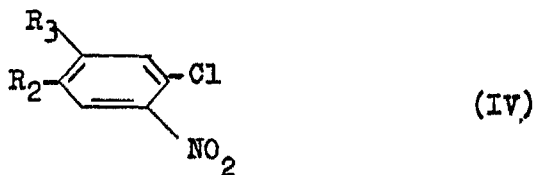
La hidrazida de fórmula general (II), en la que R se define como anteriormente, R₁ representa un radical nitro y R₂ y R₃ representan un átomo de halógeno, puede ser obtenida por reacción de una hidrazida de fórmula general:

25.



en la que R se define como anteriormente, con un nitrobenzeneo de fórmula general:

30.





en la que R_2 y R_3 se definen como anteriormente.

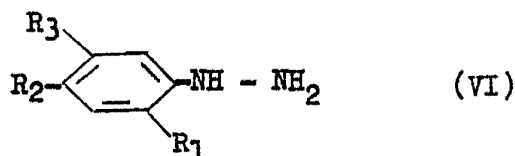
La hidrazida de fórmula general (II) en la que R_1 y R_2 representan un átomo de halógeno y R_3 representa un átomo de halógeno o el radical nitro, puede ser obtenida por reacción de un ácido de fórmula general:

5.



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:

10.



15.

en la que R_1 , R_2 y R_3 se definen como anteriormente.

La hidrazina de fórmula general (VI) puede ser obtenida a partir de la anilina correspondiente por diazotación y ulterior reducción de la sal de diazonio obtenida.

20.

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

Los nuevos productos según la invención presentan propiedades insecticidas y acaricidas notables.

25.

La actividad insecticida se manifiesta mas particularmente sobre los Dípteros (*Musca doméstica*), los Coleópteros (*Tribolium confusum*) y los Lepidópteros (orugas de *Plutella maculipennis*) a unas dosis comprendidas entre 1 y 100 g de materia activa por hectólitro.

30.

La actividad acaricida es interesante sobre los acáridos fitófagos (*Tetranychus telarius*) a unas dosis com-



prendidas entre 1 y 100 g de materia activa por hectólitro. A unas dosis comprendidas entre 10 y 200 g de materia activa por hectólitro, se manifiesta una actividad ovicida importante.

5. La presente invención se refiere igualmente a las composiciones agrícolas 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 otros pesticidas compatibles tales como fungicidas. En estas composiciones, la proporción de producto de fórmula general (I) puede estar comprendida entre 80 y 0,005 %.

10. 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.

15. 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 sulforricino-
- 20.
- 25.
- 30.



5. leatos, 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 esterificación de los radicales hidroxil 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 prestas para el empleo.
- 10.

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

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

20. EJEMPLO 1

- Una suspensión de 739 g de (nitro-2 dicloro-4,5 fenil)-1 trimetilacetil-2 hidrazina y 517 g de pentacloruro de fósforo, en 4,8 litros de tetracloruro de carbono, se calienta hasta el cese del desprendimiento gaseoso, llevando progresivamente la mezcla reaccional a reflujo. A la solución obtenida, se añaden, después del enfriamiento a 20°C, 3,36 litros de una solución de fenol en tetracloruro de carbono que contiene 2,36 moles de fenol por litro. Se calienta a reflujo hasta el cese del desprendimiento gaseoso. Se enfría a 20°C,
- 25.
30. se filtra y después se concentra la solución bajo presión



5. reducida (20 mm de mercurio) a 60°C. El residuo se purifica por cromatografía sobre "Kieselgel" eluyendo con una mezcla heptano - éter etílico (9,5 - 0,5 en volúmenes). Después de la recristalización en isopropanol y después en heptano, se obtienen 498 g de (nitro-2 dicloro-4,5 fenilhidrazono)-1 cloro-1 dimetil-2,2 propano que funde a 99 - 100°C.

10. La (nitro-2 dicloro-4,5 fenil)-1 trimetilacetil-2 hidrazina (P.F. = 153°C) que se utiliza como materia prima, puede ser obtenida por condensación de la trimetilacetilhidrazina con tricloro-2,4,5 nitrobenzoceno en N-metilpirrolidona-2.

EJEMPLOS 2 a 7

15. Operando como en el ejemplo 1 y a partir de materias primas convenientes, se preparan los productos de fórmula general (I) en la que los diversos símbolos tienen las significaciones siguientes:

| Ejemplo | R | R ₁ | R ₂ | R ₃ | P.F. (°C) |
|---------|---|----------------|----------------|-----------------|-------------|
| 20. 2 | C(CH ₃) ₃ | Cl | Cl | NO ₂ | 109 |
| 3 | C ₂ H ₅ | Cl | Cl | Cl | + P.S. = 40 |
| 4 | C(CH ₃) ₃ | Cl | Cl | Cl | 76 |
| 5 | CH ₃ | Cl | Cl | Cl | 104 |
| 6 | (CH ₂) ₂ CH ₃ | Cl | Cl | Cl | + P.S. = 34 |
| 7 | CH(CH ₃) ₂ | Cl | Cl | Cl | 57 |

25.

+ P.S. = Punto de solidificación.

EJEMPLO 8

30. A 20 g de (dicloro-4,5 nitro-2 fenilhidrazono)-1 cloro-1 dimetil-2,2 propano, se añaden 5 g de un producto de condensación de octilfenol y óxido de etileno a razón de 10



5. 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.

Según el efecto buscado, unas concentraciones de 10 a 100 g de materia activa por hectólitro, permiten obtener buenos resultados.

EJEMPLO 9

10. A 50 partes de (dicloro-4,5 nitro-2 fenilhidrazono)-1 cloro-1 dimetil-2,2 propano, se añaden 1 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
15. utiliza, después de dilución en agua, para destruir los acáridos.

N O T A

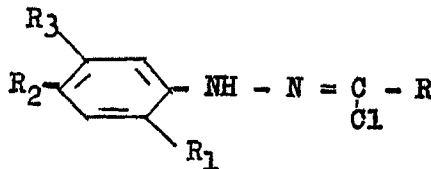
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, bajo el núm. 72-18895 de 26 de mayo de 1972,
25. y de 2ª adición, núm. 73-09.754 de 19 de marzo de 1973, accogiéndose 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
30. PARA PREPARAR DERIVADOS DE FENILHIDRAZONA; caracterizándose



por lo siguiente:

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

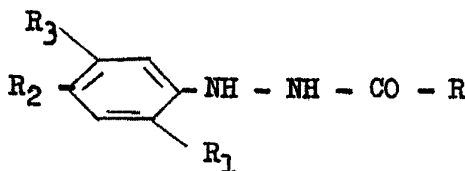
5.



10.

en la que R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dos de los símbolos R_1 , R_2 y R_3 representan un átomo de halógeno y el tercero representa un átomo de halógeno o un radical nitro; caracterizado porque se hace reaccionar un agente de cloración con una fenilhidrazida de fórmula general:

15.



en la que R, R_1 , R_2 y R_3 se definen como anteriormente.

20.

2ª.- Procedimiento para preparar derivados de fenilhidrazona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 15 MAYO 1973

RHONE-POULENC, S.A.

I. GOMEZ ACEBO Y MUEY
 P. p. Firmado: L. Gaeta Fernández