

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria.

10 ES	11 NUMERO	10 AI
21	479.040	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	29.3.79	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
891.991	31-3-78	EE. UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 93/14	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CETOXIMINOETERES"

71 SOLICITANTE (S)

MOBIL OIL CORPORATION (File: F9734)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Jill Helaine Paul y Jerry Glenn Strong

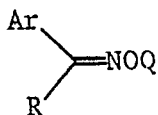
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.469)

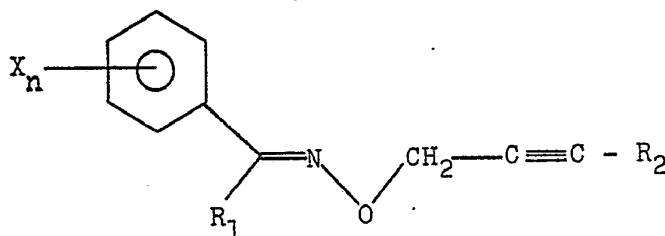
1 Esta invención está dirigida hacia ciertos ceto-
ximinoéteres que poseen actividad insecticida.

Los compuestos de esta invención tienen la estruc-
tura general

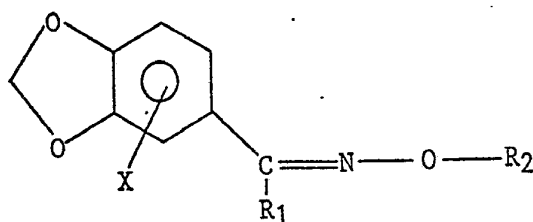


en donde Ar, R y Q son como se define más adelante.

10 En la Patente de Estados Unidos No. 3.980.799, se
describen, como sinérgicos de insecticidas y acaricidas,
compuestos que tienen la fórmula:



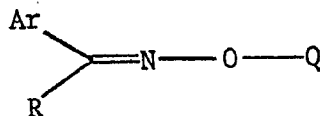
20 en donde X_n es halógeno, alcoholo, metilendioxi, etc., R_1
es alcoholo de C_1 a C_4 , y R_2 es hidrógeno o halógeno. En
la Patente Británica No. 960.241, se describen como sinér-
gicos de insecticidas, compuestos que tienen la fórmula:



30 en donde X es hidrógeno, n-propilo o alcoholo, R_1 es hidró-
geno, alcoholo de $C_1 - C_6$ o fenilo, y R_2 es alcoholo, al-
quenilo, aralcoholo o cicloalcoholo.

1

Esta invención proporciona compuestos que tienen la fórmula:



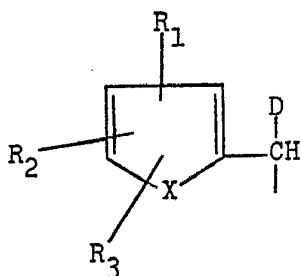
5

en donde Ar es fenilo, fenilo substituido en las posiciones 2 a 6 con 1-5 halógenos (Cl, Br, F, I) alcoholo de C₁-C₄, amino, alcoholamino, dialcoholamino, alcoxi alcoholo, metilendioxi, etilendioxi, isopropilendioxi, trifluorometilo, haloalcoholo, alcoholo alcoholo, alqueno, alqueno, ciano, ciano alcoholo, carboalcoxi, alcohol sulfonilo, alcoxi alcoholo, haloalqueno, o acilo; indanilo; naftilo; benzofurilo; benzodihidrofurilo; benzotienilo, arilo heterocíclico o arilo heterocíclico substituido con halógeno, alcoholo, nitro, amino, alcoholamino, dialcoholamino, alcoxi, metilendioxi, alcoholo, haloalcoholo, alcoholo alcoholo, alqueno, alqueno, ciano, ciano alcoholo, carboalcoxi, alcohol sulfonilo, alcoxi alcoholo, haloalqueno o acilo; R es alcoholo de C₂-C₆, cicloalcoholo de C₃-C₆ o alqueno de C₂-C₆, cualquiera de los cuales puede estar substituido por halógeno, hidroxilo, alcoxi, alcoholo, alcohol sulfonilo, ciano, nitro, carboalcoxi o acilo; y Q es:

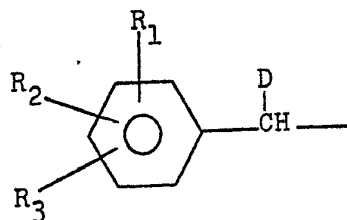
15

20

25



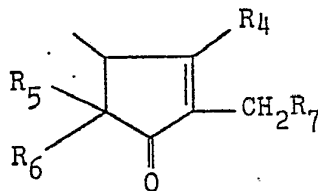
6



30

en donde X es oxígeno o azufre; D es hidrógeno, ciano, tio-carboxamido, alcoholo o etinilo; R₁ y R₂ son iguales o diferentes y son hidrógeno, halógeno, alcoholo, alqueno,

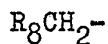
1 alquinilo, metilendioxi, haloalcohilo, haloalquenilo o ciano; y R_3 es hidrógeno o $-ZY$ en donde Z es oxígeno, azufre o metileno, e Y es hidrógeno, alcohilo, alquenilo, alquinilo o fenilo en el cual pueden estar substituidos alcohilo, alquenilo, alcoxi, cloro, bromo o flúor; o



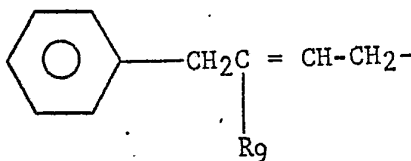
10

en donde R_4 es hidrógeno o metilo; R_5 y R_6 son iguales o diferentes y son hidrógeno o alcohilo y R_7 es etenilo, etinilo o butadienilo; o

15

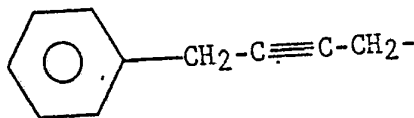


en donde R_8 es ftalimido, di- ó tetra-hidroftalimido o ciano; o



20

en donde R_9 es hidrógeno, halógeno o metilo; o



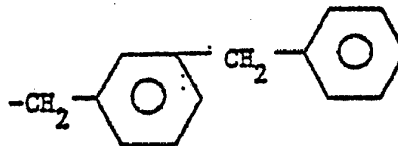
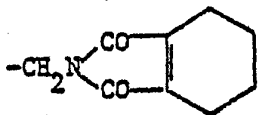
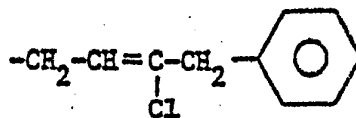
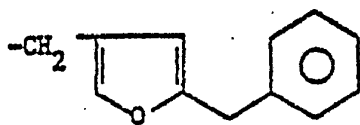
25

30

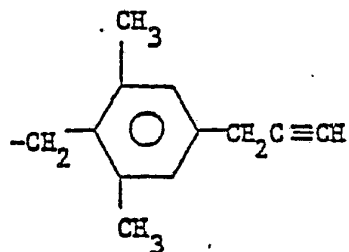
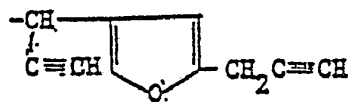
09049

5 con la condición de que cuando Q es 3-fenoxibencilo y R es alcoholilo o alqueniilo de dos a seis átomos de carbono, opcionalmente substituido por un átomo de halógeno hasta una pluralidad de átomos de halógeno, o es ciclopropilo, opcionalmente substituido por uno o dos átomos de halógeno, Ar no puede ser fenilo o fenilo substituido por uno o dos átomos de halógeno, alcoholilo o alcoxi de uno a tres átomos de carbono.

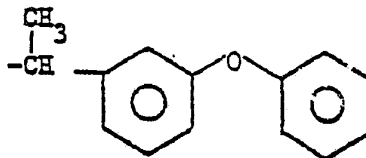
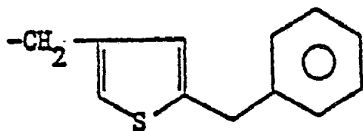
Son ejemplos típicos del substituyente Q:



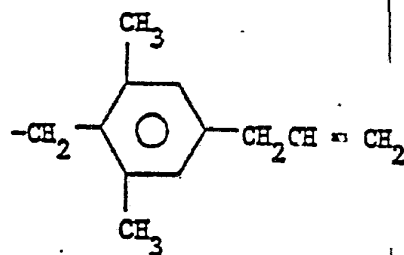
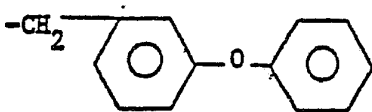
1



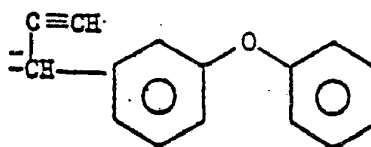
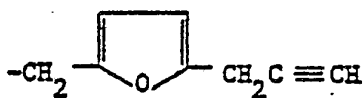
5



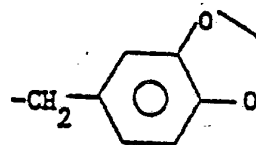
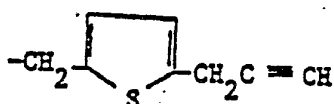
10



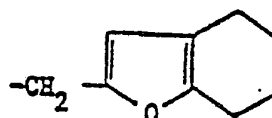
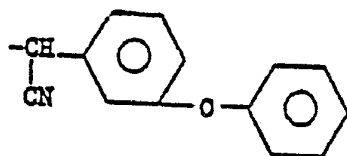
15



20



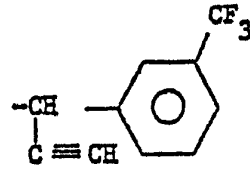
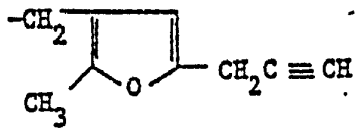
25



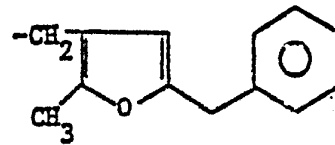
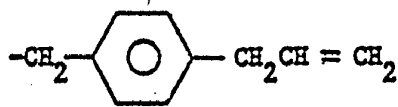
30

09049

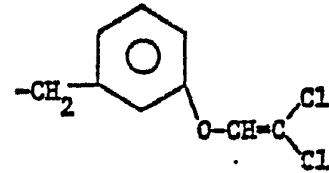
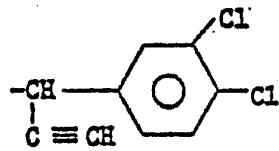
1



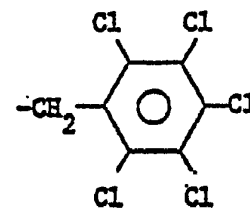
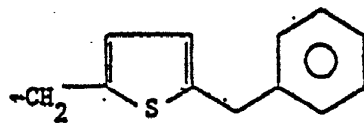
5



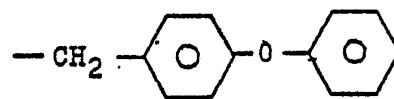
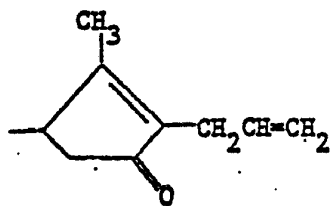
10



15



20



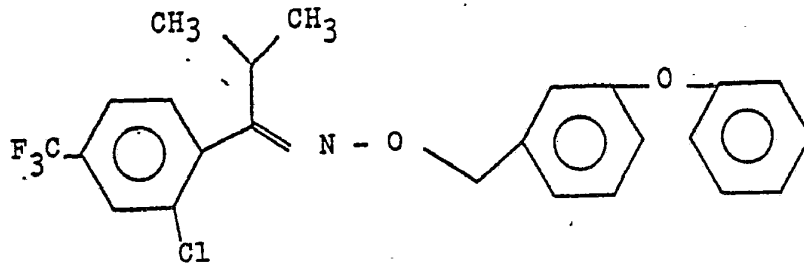
25

30

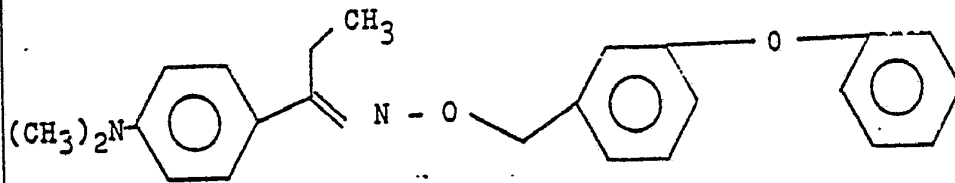
1

Ejemplos de compuestos de esta invención son compuestos que tienen las fórmulas estructurales:

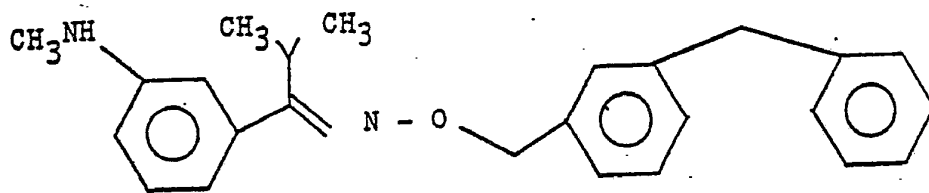
5



10

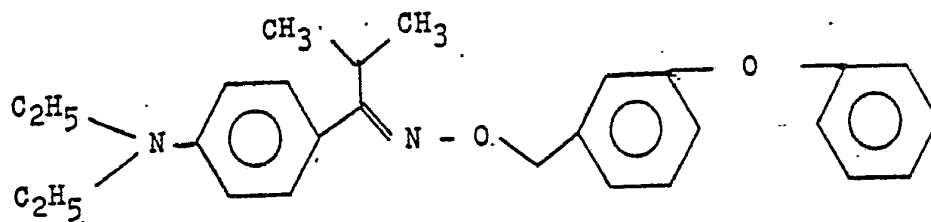


15



20

25

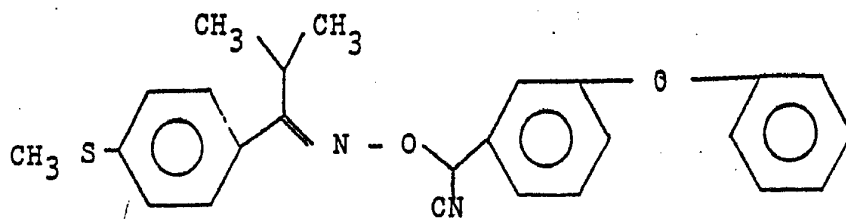


30

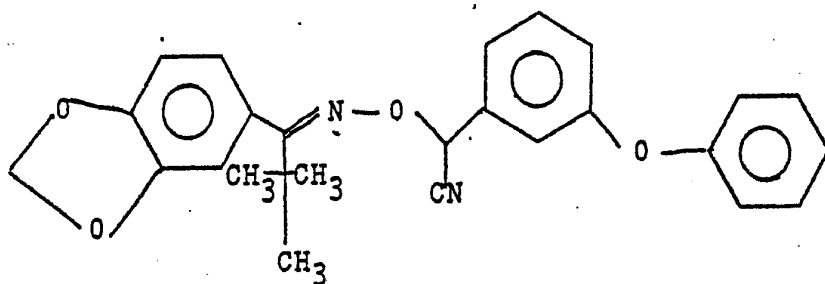
09049

1

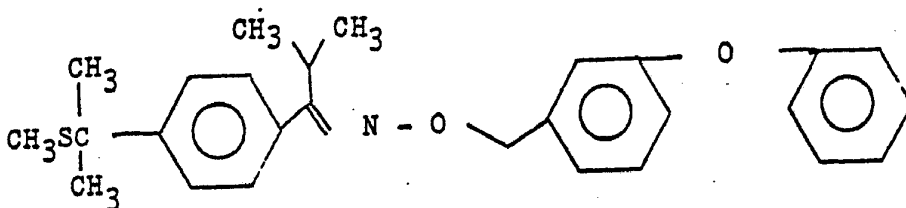
5



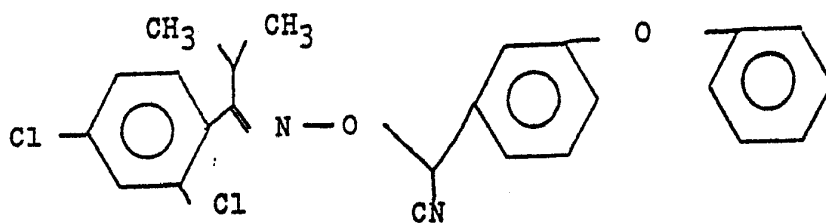
10



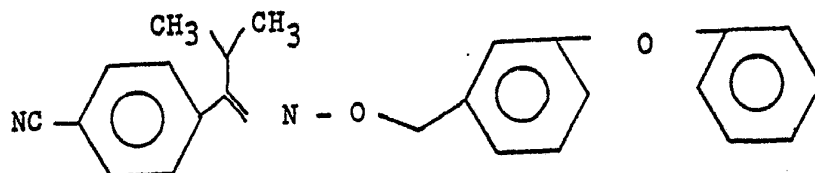
15



20



25

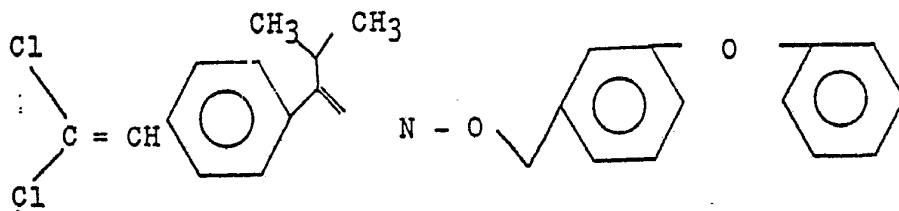


30

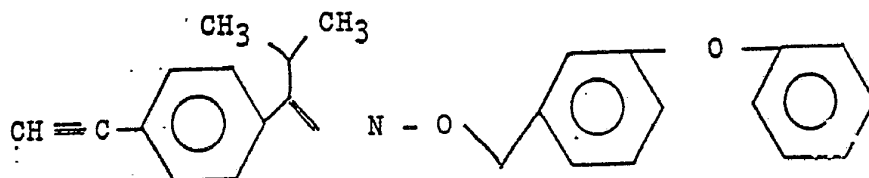
09049

1

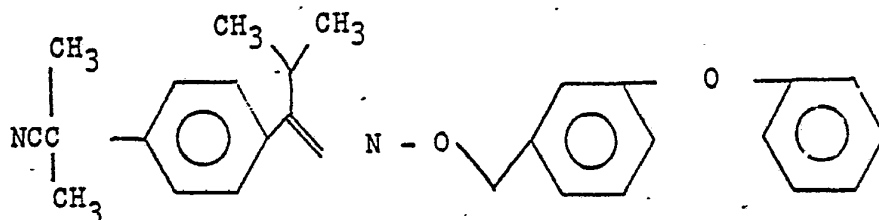
5



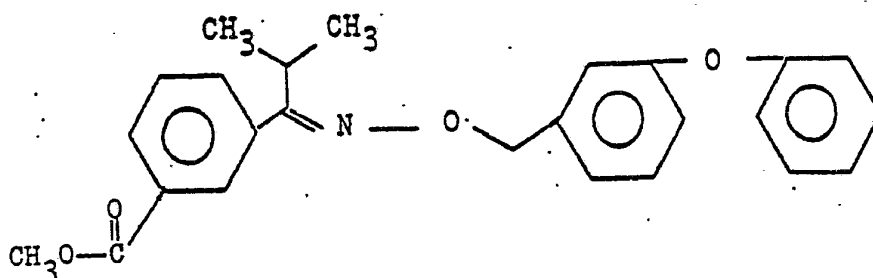
10



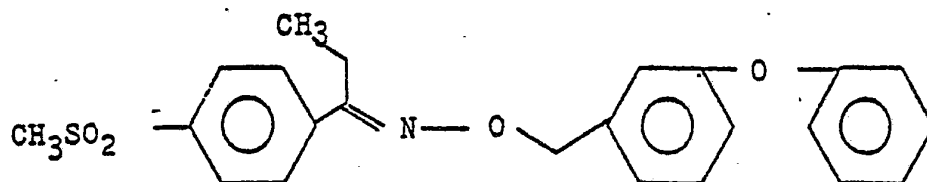
15



20



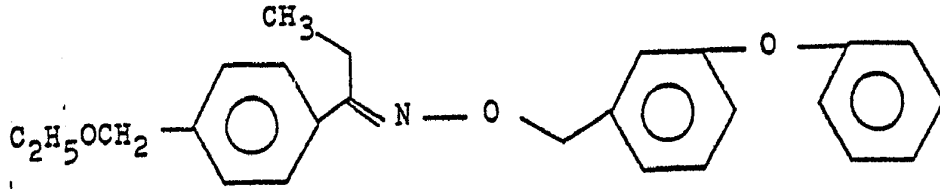
25



30

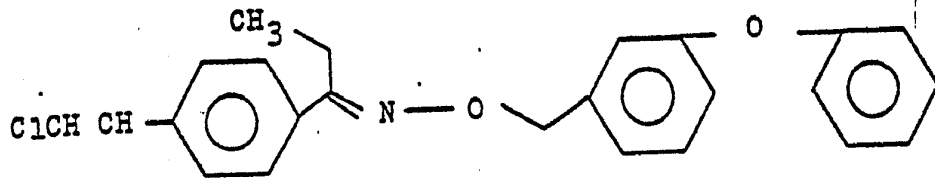
09049

1

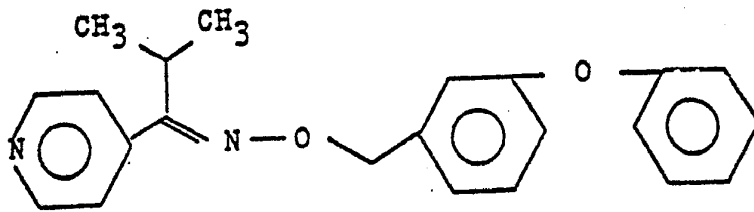


5

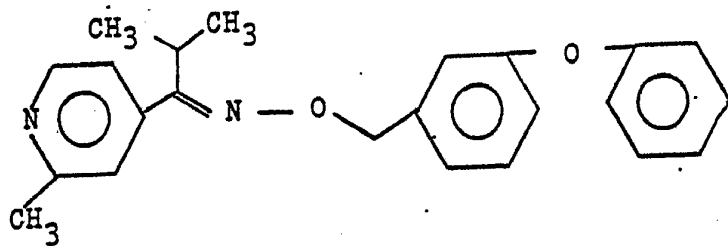
10



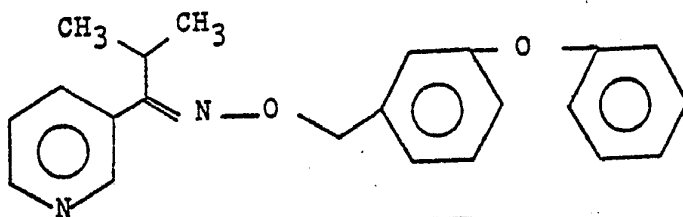
15



20

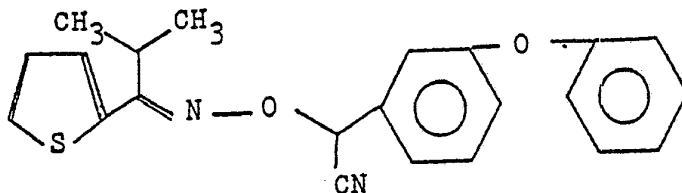


25

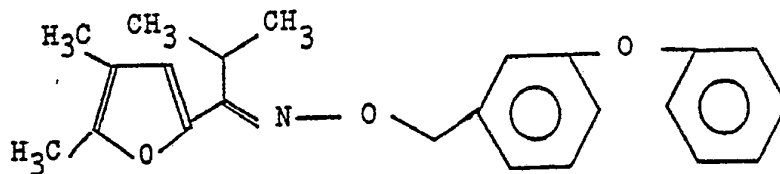


30

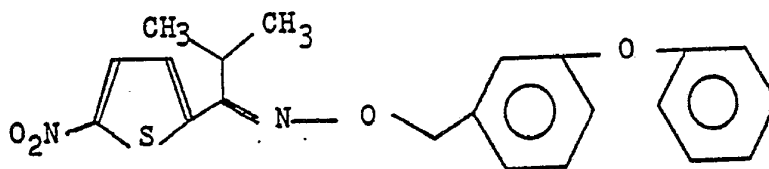
1



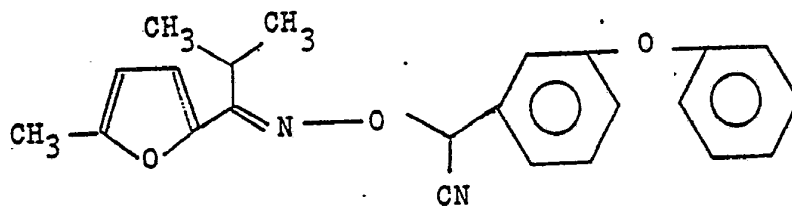
5



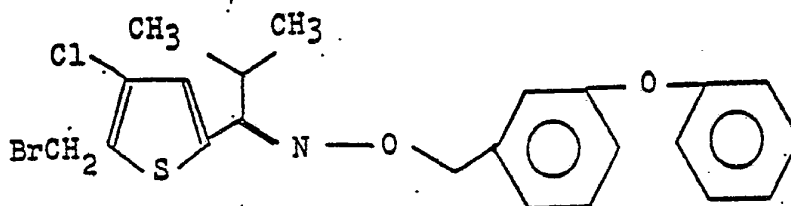
10



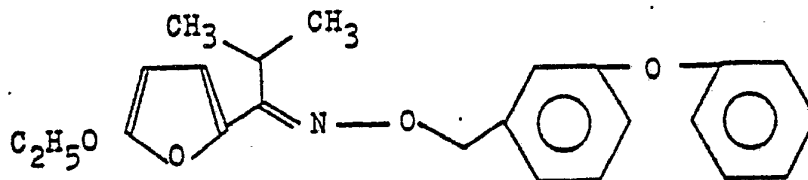
15



20



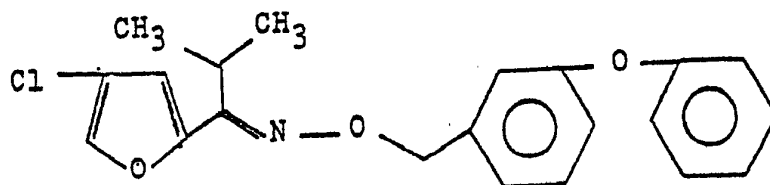
25



30

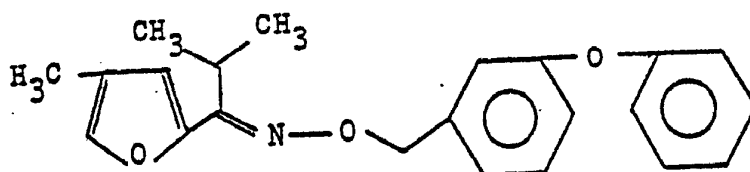
09049

1

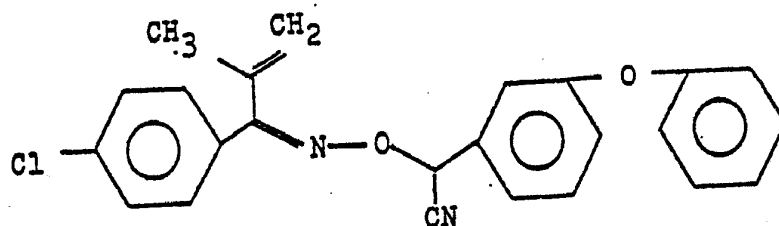


5

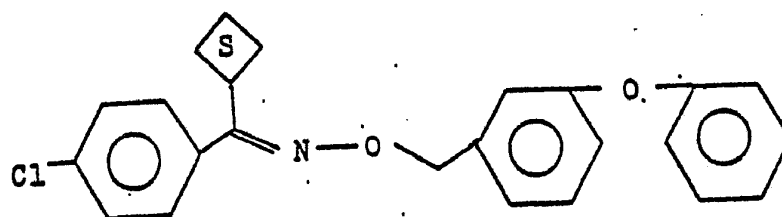
10



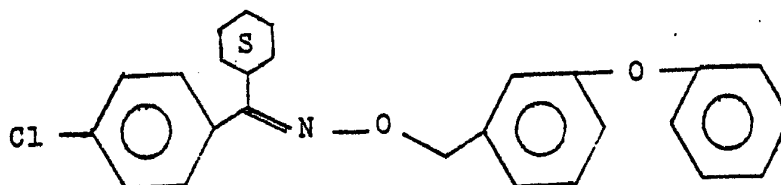
15



20



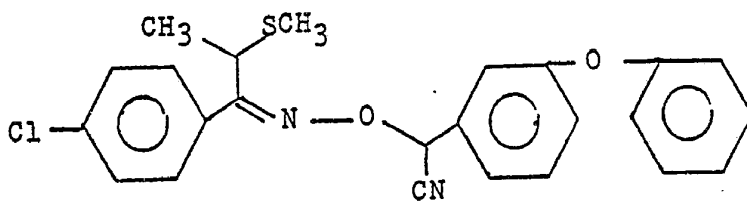
25



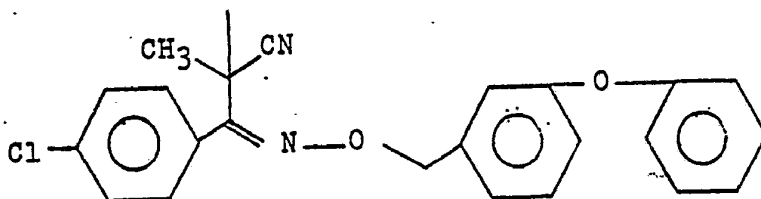
30

1

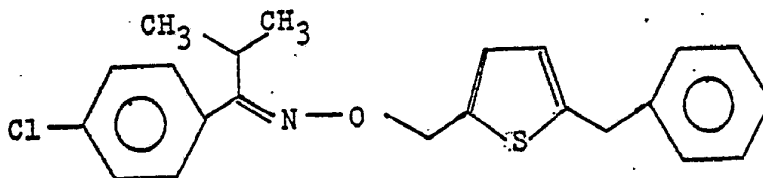
5



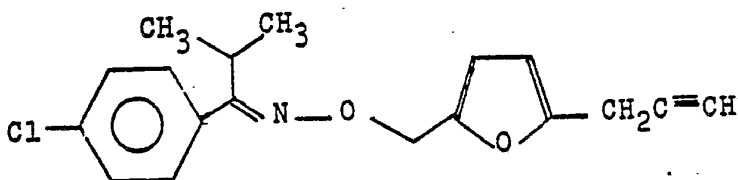
10



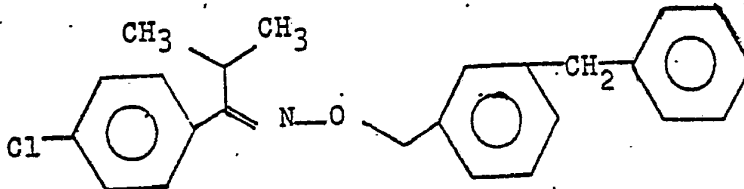
15



20



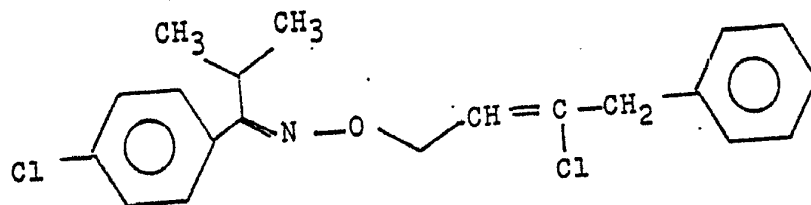
25



30

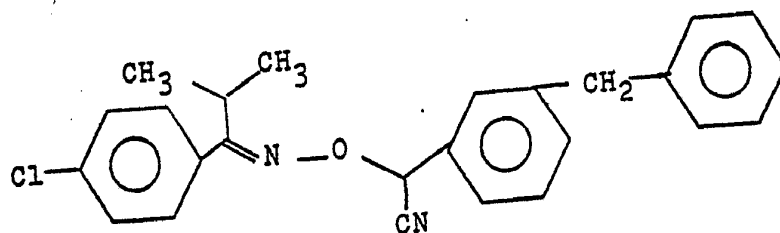
09049

1

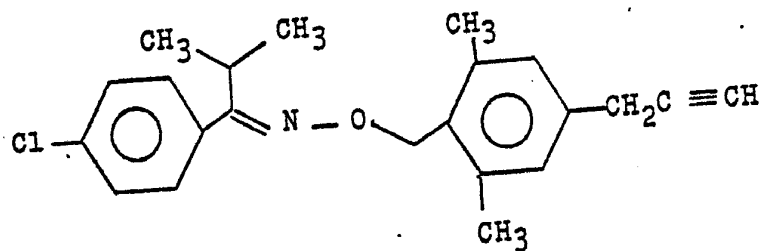


5

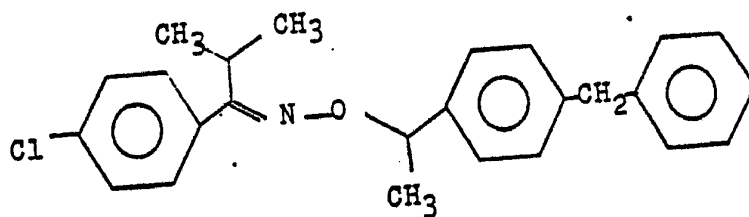
10



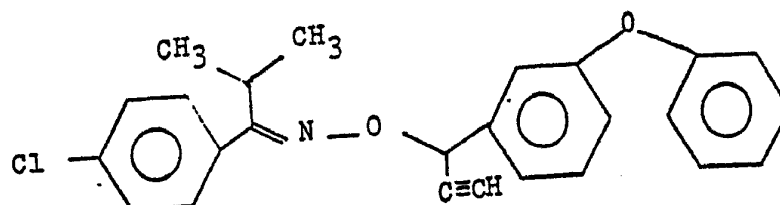
15



20



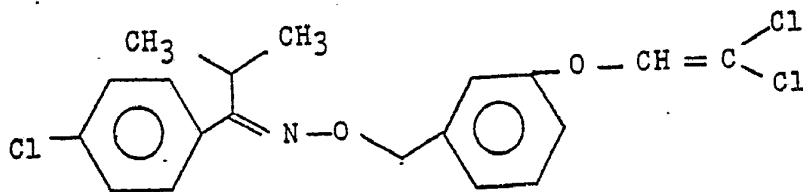
25



30

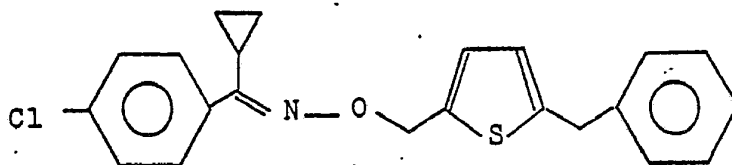
09049

1

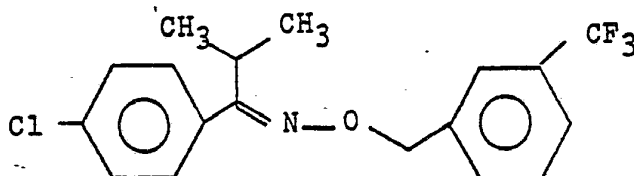


5

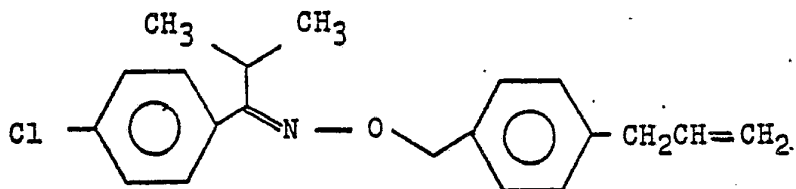
10



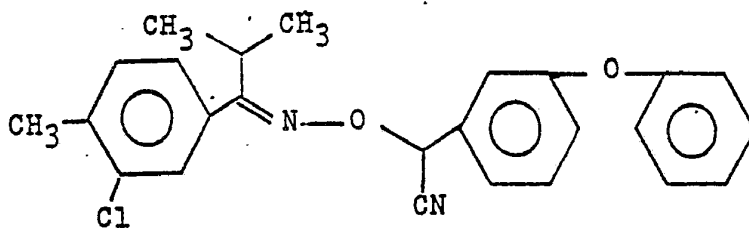
15



20



25

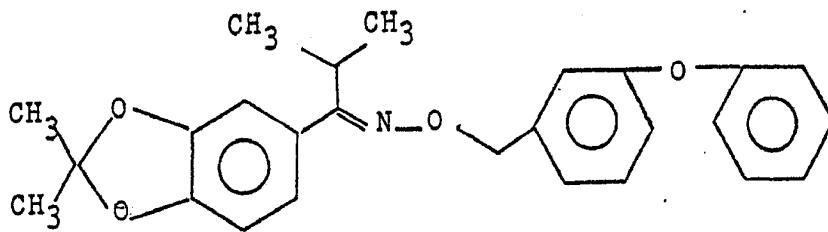


30

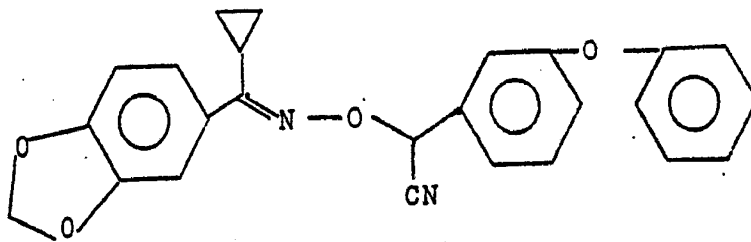
09049

1

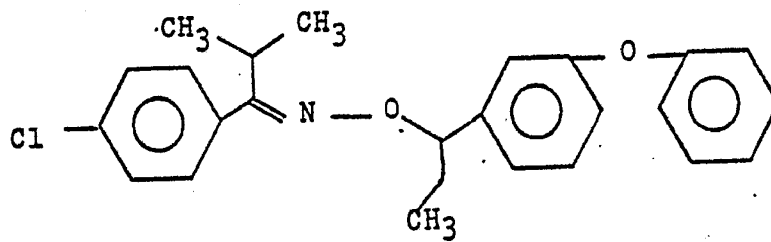
5



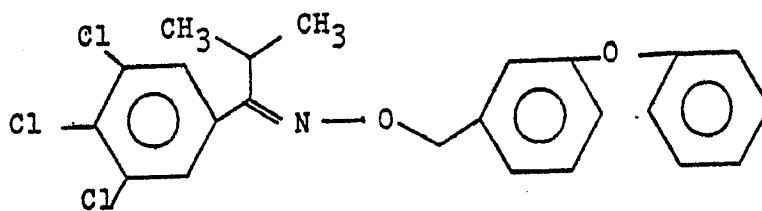
10



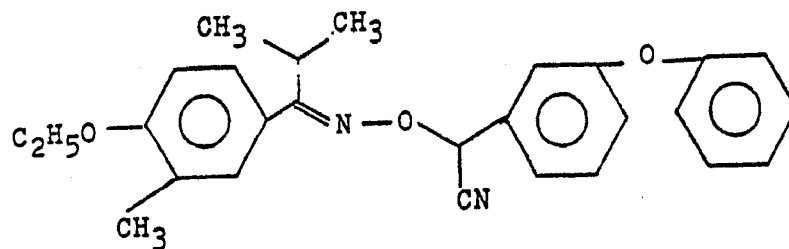
15



20



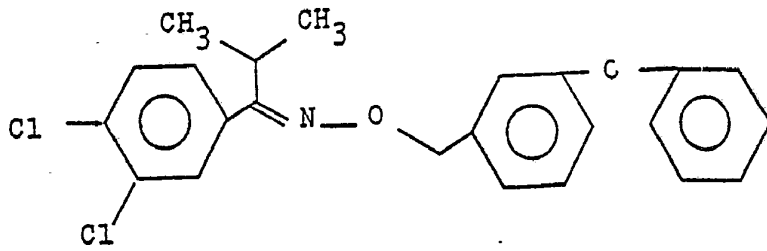
25



30

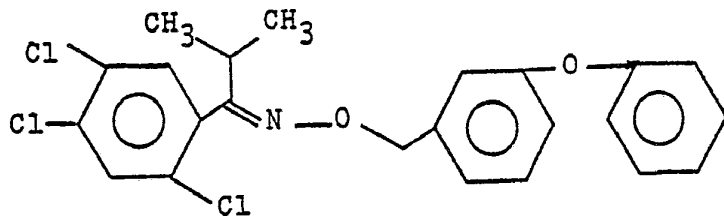
09049

1

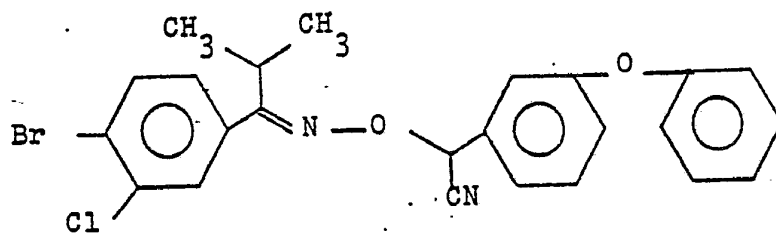


5

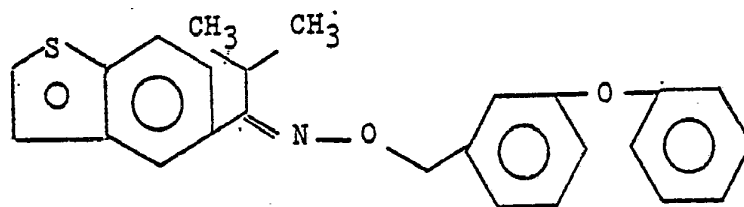
10



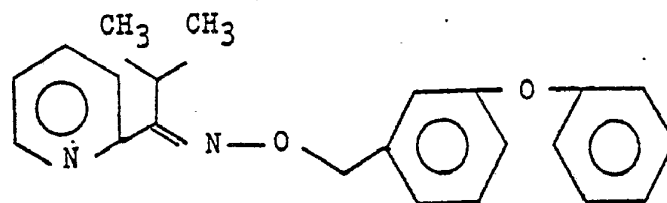
15



20



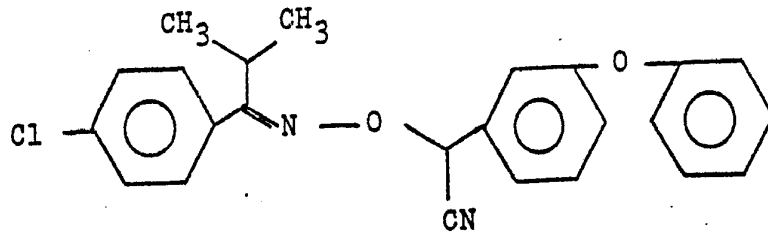
25



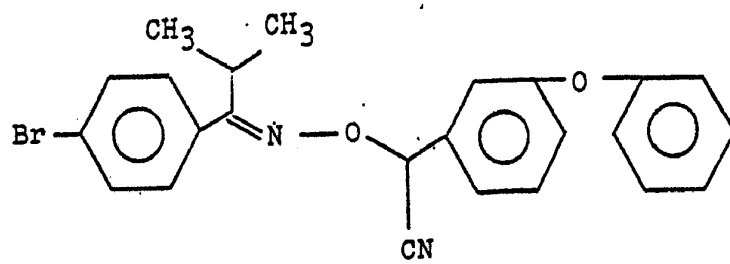
30

09049

1

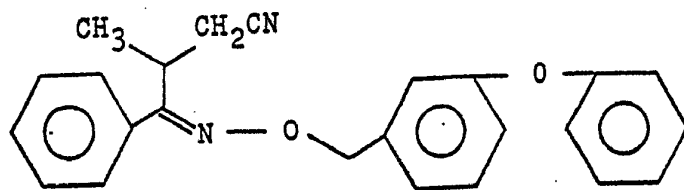


5

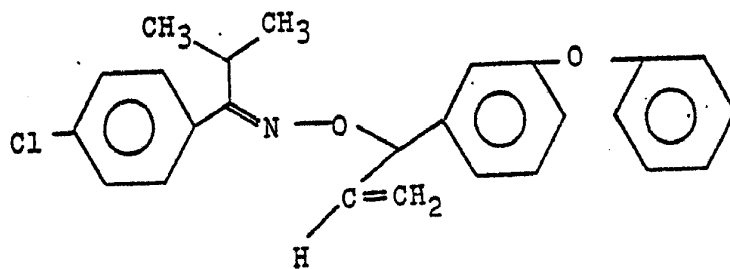


10

15



20



25

30

09049

1

MÉTODOS DE SÍNTESIS

En general los compuestos de esta invención se preparan mediante dos métodos:

5

(a) Condensación de una aril-alcohol-cetoxima con un haluro de alcoholo en presencia de una base y un disolvente adecuado (procedimiento general E).

10

(b) Condensación de una sal cetoximato de metal alcalino aislada con un haluro de alcoholo en un disolvente apropiado (procedimiento general F).

Las cetoximas se preparan a partir de aril-alcohol-cetonas y clorhidrato de hidroxilamina de un modo familiar para los expertos en la técnica y según el procedimiento general D.

15

Las aril-alcohol-cetonas se obtienen a partir de fuentes comerciales o son sintetizadas a partir de compuestos aromáticos que pueden adquirirse y cloruros de ácidos carboxílicos, o a partir de un benzonitrilo y un reactivo de Grignard, según se describe en los procedimientos generales A, B y C.

20

Los haluros de alcoholo se obtienen a partir de fuentes comerciales o son sintetizados a partir de alcoholes disponibles y un agente de halogenación (por ejemplo, cloruro de tionilo, tribromuro de fósforo, etc.) de un modo familiar para los expertos en la técnica.

25

Procedimiento general A para aril-alcohol-cetonas

Una solución de 3,0 moles del benceno substituido y 0,8 moles de cloruro de ácido alcohílico, se enfría a -5°C . Se añade en porciones, agitando fuertemente, cloruro de aluminio (0,9 moles), mientras se mantiene la temperatura de reacción en 0°C . La mezcla de reacción se lleva a

30

09049

1 temperatura ambiente y se deja en agitación durante la noche,
después de lo cual el total se vierte en 450 ml de HCl con-
centrado y 1200 ml de agua helada. La mezcla acuosa se ex-
trae dos veces con porciones de 350 ml de CHCl_3 . Los extrac-
5 tos orgánicos reunidos se lavan con NaOH al 5%, y H_2O , se
secan sobre MgSO_4 y se concentra a presión reducida. El re-
siduo se destila, con recorrido corto, obteniendo 0,64 - 0,68
moles de producto puro.

Procedimiento general B para aril-alcohol-cetonas

10

Ejemplo Típico

Preparación de 5-bromo-2-isobutirotiofenona

Una solución de 8,2 g (50 mmoles) de 2-bromotiofe-
no y 5,3 g (50 mmoles) de cloruro de isobutirilo en 40 ml
de CS_2 , se enfría a 0°C . Se añaden en porciones y agitando
15 fuertemente 7,3 g de cloruro de aluminio (55 mmoles) mien-
tras se mantiene la temperatura de reacción en 0°C . Las ma-
nipulaciones restantes se llevan a cabo como se ha descrito
en el Procedimiento A obteniéndose 6,2 g de producto puro.
Punto de ebullición 70°C (0,02 mm); IR (puro) (cm^{-1}); 1666
20 (s), 1527 (s), 1412 (s), 1222 (s), 980 (s); RMN (CDCl_3)
(ppm) 1,17 (6H, d), 3,33 (1H, m), 7,13-7,60 (2H, m).

Procedimiento general C para aril-alcohol-cetonas

Ejemplo típico

Preparación de m-metil-isobutirofenona

25

Una solución de 23,4 g (0,2 moles) de m-metilbenzo-
nitrilo en 50 ml de tetrahidrofurano seco, se enfría a 10°C .
Se añade gota a gota una solución 2,2M (90 ml, 0,2 moles) de
cloruro de isopropil magnesio en éter, al tiempo que se man-
tiene la temperatura de reacción por debajo de 30°C . El éter
se separa (mediante destilación) y la mezcla de reacción se

30

1 calienta a 70°C durante 4 horas. Al enfriar a temperatura ambiente, se añaden gota a gota 100 ml de HCl acuoso 6N. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas. Las dos capas resultantes se separan y la capa acuosa se extrae tres veces con porciones de 200 ml de éter. Los extractos reunidos se lavan una vez con H₂O, se secan sobre MgSO₄ y se concentra a presión reducida. El residuo se destila usando una columna de vigreux obteniendo 23,6 g (73% de rendimiento) de producto puro.

5
10 Se siguió el procedimiento A para la preparación de las aril alcohol cetonas indicadas en la Tabla 1. Asimismo se dan para cada compuesto los datos de los espectros infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear.

15

20

25

30

09049

TABLA I

Nombre Químico	Reactivos de Síntesis	P. Eb, °C/presión	(λ máx.)-1 IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
p-cloroisobutirofeno nona	Clorobenceno, cloruro de iso- butirilo	70°/0,02mm.	1690(s), 1587(s), 1389(d), 1220(s), 976(s), 840(s)	(CDCl ₃) 1,15 (6H,d), 3,52 (1H,m) 7,38- 8,05 (4H,m)
p-metilisobutirofeno nona	tolueno, cloruro de iso- butirilo	85°/0,5mm,	1690(s), 1589(s), 1230(s), 980(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,15 (6H,d) 2,35 (3H,s) 3,55 (1H,m), 7,23-8,02 (4H,m)
p-isopropilisobutirofeno nona	cumeno, cloruro de iso- butirilo	80°/0,05mm.	1695(s), 1613(s), 1389(d), 1227(s) 980(s), 847(s)	(CDCl ₃) 1,13 (6H,d), 1,26 (6H,d), 2,96 (1H,m), 3,57 (1H,m), 7,30-8,08 (4H,m)
p-etoxilisobutirofeno nona	fenetol, cloruro de iso- butirilo	95°/0,3mm.	1695(s), 1615(s), 1234(s), 985(s), 847(s)	(CDCl ₃) 1,10 (6H,d) 1,35 (3H,t), 3,57 (1H,m), 4,13 (2H,q), 6,93-8,10 (4H,m)
α ,p-dicloropropio- fenona	clorobenceno, cloruro de 2-cloropropionilo	85°/0,03mm.	1690(s), 1587(s), 1087(s), 952(s), 840	(CDCl ₃) 1,7 (3H,d), 5,25 (1H,q), 7,45- 8,13 (4H,m)
p-fluoroisobutirofeno nona	fluorobenceno, cloruro de isobutirilo (proporción molar 3,2 a 1)		1680(s), 1597(s), 1389(d), 1214(s), 971(s), 844(s)	(CDCl ₃) 1,2 (6H,d), 3,53 (1H,m), 7,03- 8,22 (4H,m)

1

Procedimiento General D para cetona-oximas

5

En general, las aril-alcohol-cetonas preparadas por los procedimientos generales A, B y C, se disolvieron en etanol y se calentó a reflujo durante 3-5 horas en presencia de un exceso de clorhidrato de hidroxilamina e hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se concentra y la oxima o su sal de potasio se extrae en un disolvente orgánico ó H_2O , seguido por acidificación con HCl concentrado, respectivamente. Se recristaliza en hexano, hexano/ $CHCl_2$ ó EtOH/ H_2O .

10

15

Este procedimiento fue seguido para la preparación de las aril-alcohol-cetoximas indicadas en la Tabla II. Las propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición) y los datos de los espectros infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) se indican también para cada compuesto.

20

25

30

09049

TABLA II

Nombre Químico	P.F., °C	(λ máx.) ⁻¹ IR (cm ⁻¹)	τ MIN (ppm)
p-cloroisobutirofenona-oxima (a)	81-109 \pm	3279(an.,s), 1610(s), 1495(s) 1089(s), 952(s), 830(d)	(CDCl ₃) 1,13 (6H, isómero Z, d), 1,21 (6H, isómero E, d) 2,9 (1H, isómero Z, m), 3,7 (1H, isómero E, m), 7,4 (4H, s) 10,2 (1H, an., s)
p-metiliso-butirofenona-oxima (a)	51-64 \pm	3279(an.,s), 1626(s), 1522(s), 939(d), 820(s)	(CDCl ₃) 1,11 (6H, isómero Z, d), 1,17 (6H, isómero E, d), 2,30 (3H, s) 2,87 (1H, isómero Z, m) 3,63 (1H, isómero E, m) 7,17-7,5 (4H, m), 10,0 (1H, an., s)
p-isopropiliso-butirofenona-oxima (a)	74-106 \pm	3279(an.,s), 1471(s), 1379(d), 948(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,17 (12H, t asim.), 2,88 (1H, m), 2,87 (1H, isómero Z, m) 3,62 (1H, isómero E, m), 7,32 (4H, s), 10,15 y 10,27 (1H, an., ambos isómeros)
p-cloroacetofenona-oxima ⁺	97 \pm	3333(an.,s), 1493(s), 1099(s), 930(s), 823(s)	(CDCl ₃) 2,33 (3H, s), 7,38-7,78 (4H, m), 10,1 (1H, an., s)
p-cloropropiofenona-oxima ⁺	65-66 \pm	3225(an.,m), 1587(s), 1087(s), 966(s), 823(s)	(CHCl ₃) 1,13 (3H, t), 2,85(2H, q) 7,33-7,75 (4H, m), 10,33 (1H, an., s)
p-etoxiisobutirofenona-oxima (a)	91-104 \pm	3279(an.,s), 1613(s), 1515(s), 1250(an.,s), 1047(an.,s), 926(an.,s) 837(an.,s)	(CDCl ₃) 1,08-1,55 (9H, m), 2,88 (1H, isómero Z, m), 3,65 (1H, isómero E, m), 4,11 (2H, q), 6,88- 7,53 (4H, m), 9,27 (1H, an., s)

TABLA II (continuación)

Nombre Químico	P.F., °C	(λ máx) ⁻¹ IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
p-clorobenzaldehído-oxima ⁺	98-104°	3279(an.,s), 1602(s), 1493(s) 1087(s), 971(s), 874(s)	(CDCl ₃) 7,37-7,73 (4H,m), 8,23 {1H,s}, 8,9 (1H,s)
p-clorofenilciclopropil-ce- toxima ⁺	92-100°	3279(an.,m), 1613(s), 1475(s), 1093(s), 905(s), 827(s)	(CDCl ₃) 0,57-1,23 (4H,m), 2,2 (1H,m), 7,37 (4H,s), 8,9 (1H,an.,s)
isobutirofenona-oxima ⁺ , (a)	61-78° P.Eb.79-83°/ 0,05mm	3279(an.,s), 1680(s), 943(s) 766, (an.,s), 694(an.,s)	(CDCl ₃) 1,10 (6H, isómero Z, d) 1,21 (6H, isómero E, d), 1,88 (1H, isómero Z, m), 3,68 (1H, isómero E, m), 7,32 (5H, s) 10,05 (1H, an.,s)
α-hidroxip-cloro-propio- fenona-oxima ⁺⁺	113-115°	3205(an.,m), 1608(s), 1134(s)	(Accl ₆) 1,43 (3H, d), 4,52(1H, m) 5,55 (1H, m), 7,33-7,90 (4H, m) 10,33 (1H, an., s)
α-metoxip-cloro-propiofe- nona-oxima ⁺⁺ , (a)	111-112°	3333(s), 1493(s), 1081(s) 922(s), 833(s)	(Accl ₆) 1,19 (3H, un isómero, d) 1,41 (3H, un isómero, d), 3,20 (3H, un isómero, s), 3,38 (3H, un isómero, s), 4,18 (1H, un isómero, m), 5,25 (1H, q), 7,38- 7,98 (4H, m) 10,35 (1H, un isóme- ro, an.,s), 10,87 (1H, un isó- mero, an.,s)

TABLA II (continuación)

Nombre Químico	P.F., °C	($\lambda_{máx}$) ⁻¹ IR (cm ⁻¹)	τ_{MN} (ppm)
p-fluoroisobutirofenona- -oxima(a)	98-100°	3225(an.,s), 1613(s), 1220(s), 952(s), 844(s)	(CDCl ₃) 1,11 (6H, isómero Z,d) 1,23 (6H, isómero E,d), 2,92 (1H, isómero Z,m), 3,67 (1H, isómero E,m), 7,07-7,60 (4H,m)

(a) Obtenidos dos isómeros (E y Z).

+ La cetona de partida obtenida de fuentes comerciales.

++ Preparada a partir de α ,p-dicloropropiofenona y KOH.

+++ Preparada a partir de α ,p-dicloropropiofenona usando NH₂OH-HCl y MeOH.

1

Procedimiento General E para Oximinoéteres

5

10

15

En general, 0,02 moles de las cetona-oximas preparadas mediante el procedimiento general D, fueron disueltos en 10 ml de tolueno y se añadieron gota a gota a una suspensión de 0,02 moles de NaH (57% en aceite mineral) en 10 ml de tolueno y 4 ml de DMF. La mezcla se calienta a 50°C hasta que cesa el desprendimiento de H₂, después de lo cual se añaden gota a gota, a 30°C, 0,02 moles de haluro de alcoholo. La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente y se enfría mediante la adición de 50 ml de H₂O y 100 ml de tolueno. La capa orgánica se lava con NaOH al 5% en etanol acuoso (50:50), seguido por H₂O, se seca sobre MgSO₄ y se concentra a presión reducida obteniéndose 0,015 - 0,017 moles de producto crudo. La cromatografía sobre gel de sílice, usando como eluyente CH₂Cl₂/hexano (50:50) proporciona un producto altamente purificado.

Procedimiento general F para oximinoéteres

20

25

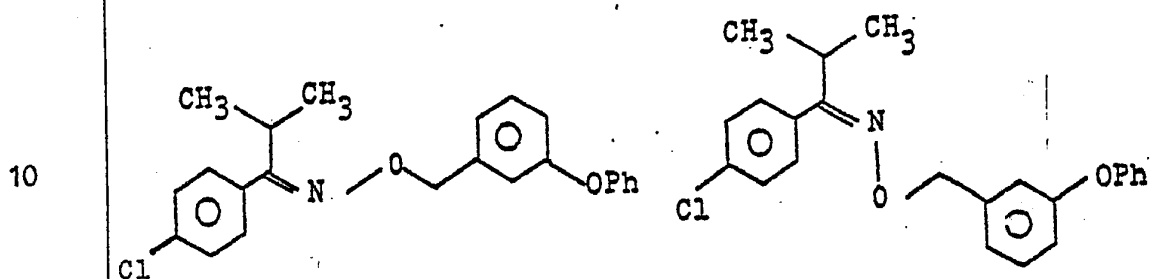
30

09049

Una solución de 0,02 moles de cetoxima en 20 ml de etanol se añade a una solución etanólica recién preparada de 0,02 moles de NaOEt. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y se concentra a presión reducida a sequedad. La sal oximato de sodio resultante se disuelve en un volumen mínimo de 90% de DMF y 10% de t-butanol, después de lo cual se añaden gota a gota 0,02 moles de haluro de alcoholo (puro), haciendo que se produzca un aumento de temperatura de 8°C. La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente y se vierte en H₂O. El aceite resultante se extrae dos veces con tolueno. Las capas orgánicas reunidas se lavan con NaOH al 5% en etanol/agua (50:50), con H₂O, y se seca sobre MgSO₄ y se concentra a

1 presión reducida obteniéndose 0,15 - 0,19 moles de producto
puro de > 90%.

La función oximino de los compuestos de esta in-
vención proporciona la posibilidad de dos isómeros geomé-
5 tricos. Esto se pone de manifiesto en las siguientes estruc-
turas isómeras de un compuesto típico de esta invención:



El O-(m-fenoxi)-bencilo puede ser o bien cis res-
15 pecto al grupo isopropilo (isómero E ó "sin"), o cis res-
pecto al anillo de p-clorofenilo (isómero Z ó "anti"). Mu-
chos compuestos de este tipo se presentan como mezclas de
isómeros. En general, los compuestos isómeros E ó mezclas
ricas en compuestos isómeros E muestran la mayor actividad
20 contra algunas especies de insectos y pueden ser preferibles.
Sin embargo, los compuestos isómeros Z o mezclas ricas en
compuestos isómeros Z tienen una acción insecticida subs-
tancial. Por consiguiente, se consideran compuestos que po-
seen ambas estructuras isómeras de esta invención, indepen-
25 dientemente del tipo o del contenido de isómero de las mez-
clas de isómeros.

Cualquiera de los dos procedimientos anteriores fue
seguido para la preparación de cetoximinoéteres de esta in-
vención. Cada uno de los compuestos, junto con su método
de síntesis (Procedimiento E ó F), proporción de isómeros,
30

1

(E, Z), y datos de espectros infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) se indican en la Tabla III.

5

10

15

20

25

30

09049

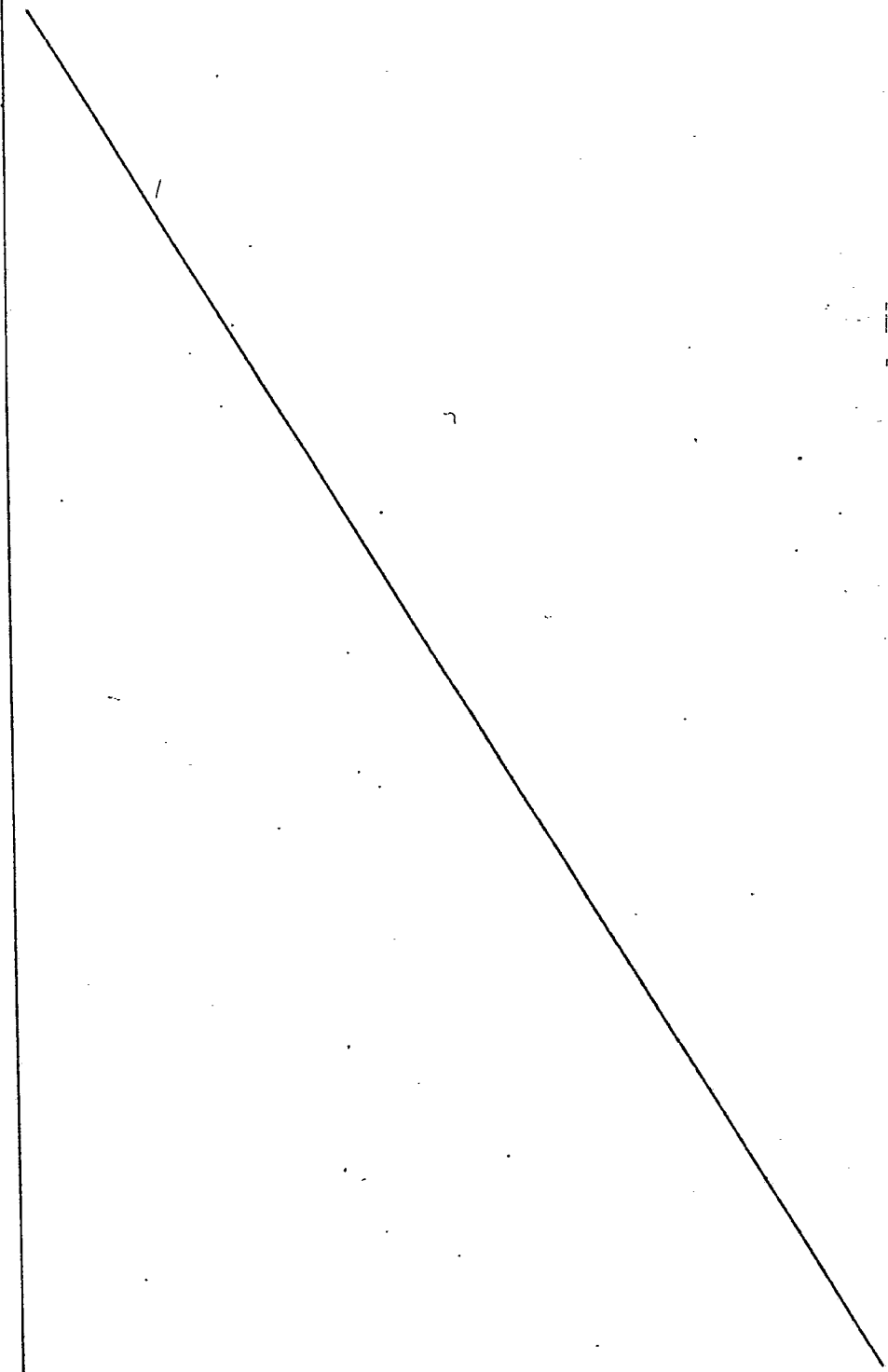


TABLA III⁺

Ejemplo Número	Nombre químico ^a (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z ^b	IR (λ máx) cm ⁻¹	RMN (ppm)
1	1-(4-clorofenil)-2-metil- propanona, O-(3-fenoxife- nil)-metil-oxima ⁺ (F)	bromuro de m-feno- xibencilo	100/0	1562(s), 1492(s) 1250(s), 833(s)	(CDCl ₃) 1,15 (6H,d) 3,55 (1H,m), 5,25 (2H,s), 7,13-7,60 (13H,m)
2	" (F) ⁺⁺	"	0/100	"	(CDCl ₃) 1,06 (6H,d) 2,8 (1H,m), 5,11 (2H,s), 7,05-7,57 (13H,m)
3	1-(4-metilfenil)-2-metil-1- propanona, O-(3-fenoxife- nil)-metil-oxima (E)	"	60/40	1587(s), 1493(s), 1250(s), 823(s)	(CDCl ₃) 1,1 (6H, isómeros E y Z, t asim), 2,31 (3H,s), 2,75 (1H, isómero Z, m), 3,51 (1H, isóme- ro E,m), 5,08 (2H, isó- mero Z,s), 5,22 (2H, isómero E,s), 6,90-7,55 (13H,m)
4	1-(4-(1-metiletil)fenil)-2- metil-1-propanona, O-(3-fe- noxifenil)-metil-oxima (E)	"	50/50	1587(s), 1493(s) 1258(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,02-1,27 (12H,m), 2,47-3,67(2H,m) 5,1 (2H, isómero Z,s) 5,21 (2H, isómero E,s) 6,95-7,53 (13H,m)
5	1-(4-clorofenil)etanona, O- -(3-fenoxifenil)-metil-oxima (E)	"	100/0	1587(s), 1493(s) 1258(s), 830(s)	(CDCl ₃) 2,17 (3H,s) 7,27 (2H,s), 6,90- 7,72 (13H,m)

⁺ Las estructuras de los compuestos de la Tabla III se dan en la Tabla IV siguiente.

1

5

10

15

20

25

30

09049

TABLA III (continuación)

Ejemplo Número	Nombre químico ^a (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z	IR (λ máx) cm ⁻¹	RMN (ppm)
6	1-(4-clorofenil)-1-propa- nona, O-(3-fenoxifenil)- -metil oxima (E)	bromuro de m- -fenoxibenci- lo	100/0	1600(s), 1493(s) 1258(s), 833(s)	(CDCl ₃) 1,05 (3H, t), 2,65 (2H, q), 5,23 (2H, s), 6,98-7,70 (13H, m)
7	1-(4-etoxifenil)-2-me- til-1-propanona, O-(3- -fenoxifenil)-metil- -oxima (E)	"	43/57	1313(s), 1481(s) 1242(s), 833(s)	(CDCl ₃) 1,05-1,55 (9H, m) 2,85 (1H, isómero Z, m), 3,47 (1H, isómero E, m), 5,15 (2H, isómero Z, s), 5,27 (2H, isómero E, s), 7,62 (13H, m)
8	1-(4-clorofenil)metanona, O-(3-fenoxifenil)-metil- -oxima (E)	"	100/0	1563(s), 1493(s) 1250(s), 823(s)	(CDCl ₃) 5,17 (2H, s), 6,93-7,60 (13H, m), 8,1 (1H, s)
9	1-(4-clorofenil)-2-metil- -1-propanona, O-(5-(fenil- metil)-3-furanil)-metil- -oxima (E)	cloruro de 3- -furilmetil- -5-bencilo	65/35	1600(s), 1481(s) 1087(m), 826(s)	(CDCl ₃) 1,08 (6H, isóme- ro Z, d), 1,12 (6H, isó- mero E, d), 2,78 (1H, isó- mero Z, m), 3,48 (1H, isó- mero E, m), 3,92 (2H, s), 4,92 (2H, isómero Z, s), 5,02 (2H, isómero E, s), 6,03 (1H, isómero Z, s), 6,13 (1H, isómero E, s), 7,07-7,33 (10H, m)

TABLA III (continuación)

Ejemplo Número	Nombre químico a. (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z	IR (λ máx) cm^{-1}	RMN (ppm)
10	1-(4-clorofenil)-2-metil-1- -propanona, O-(5-fenilmetil)- -3-furanil)-metil-oxima (E)	cloruro de 3-furilme- til-5-ben- cilo.	65/35	1600(s), 1481(s) 1087(m), 826(s)	(CDCl ₃) 1,06 (6H, isómero Z,d) 1,11 (6H, isómero E, d), 2,77 (1H, isómero Z,m), 3,48 (1H, isómero E,m), isó- mero Z,s), 4,87 (2H, isó- mero E,s), 5,02 (2H, isóme- ro E,s), 6,03 (1H, isómero Z,s), 6,13 (1H, isómero E, s), 7,07-7,43 (10H,m)
11	ciclopropil-(p-clorofenil)- -metanona, O-(3-fenoxifenil)- -metil-oxima (E)	bromuro de m-fenoxiben- cilo	77/23	1600(s), 1493(s) 1250(s), 830(s)	(CDCl ₃) 0,417-1,08 (4H, m) 1,98-2,42 (1H, m), 5,07 (2H, isómero Z,s), 5,23 (2H, isómero E,s), 6,85-7,65 (13H,m)
12	2-Metil-1-fenil-1-propanona, O-(3-fenoxifenil)-metil-oxi- ma (F)	"	78/22	1587(s), 1493(s) 1250(s), 766(s) 690(s)	(CDCl ₃) 1,11 (6H, isómeros E y Z, t asim.) 2,71 (1H, isómero Z,m), 3,60 (1H, isómero E,m), 5,13 (2H, isómero Z,s), 5,27 (2H, isómero E,s), 6,93- 7,77 (14H,m)

1
5
10
15
20
25
30

09049

TABLE III (continuación)

Ejemplo Número	Nombre químico (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z ^b	IR (λ máx) cm ⁻¹	FMN (ppm)
13	1-(4-clorofenil)-2-hidroxi-1-propanona, O-(3-fenoxifenil)-metil-oxima (E)	bromuro de m-fenoxibenilo	100/0	3448(s), 1600(s), 1493(s), 1258(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,41 (3H,d), 1,61 (1H,an,s), 5,18 (1H,q), 5,25 (2H,s), 6,95-7,85 (13H,m)
14	1-(4-clorofenil)-2-metil-1-propanona, O-(1,3,4,5,6,7-hexahidro-1,3-dioxo-2H-iso-indol-2-il)-metil-oxima (E)	N-hidroximetil, 3,4,5,6-tetrahidro-ftalimida	55/45	1739(s), 1613(s), 1504(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,11 (6H, isómeros E y Z, t asim.), 1,80 (4H,an,s), 2,38 (4H,an,s), 2,81 (1H, isómero Z,m), 3,47 (1H, isómero E,m), 5,38 (2H, isómero Z,s), 5,50 (2H, isómero E,s), 7,07-7,63 (4H,m)
15	1-(4-clorofenil)-2-metil-1-propanona, O-(2-propinil)-oxima (F)	bromuro de propargilo	75/25	3333(s), 1626(s), 1504(s), 1093(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,08 (6H, isómero Z,d), 1,13 (6H, isómero E,d), 2,48 (1H,m) (1H, isómero Z,m), 3,55 (1H, isómero E,m), 4,65 (2H, isómero Z,d), 4,80 (2H, isómero E,d), 7,17-7,77 (4H,m)

TABLA III (continuación)

Ejemplo Número	Nombre químico ^a (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z	IR (λ , máx) cm ⁻¹	RMN (ppm)
16	1-(4-clorofenil)-2-metoxi-1- -propanona, O-(3-fenoxifenil)- -metil-oxima (F)	bromuro de m-fe- noxiben- cilo	84/16	1587(s), 1481(s) 1250(s), 830(s)	(CDCl ₃) 1,17 (3H, isómero Z,d), 1,38 (3H, isómero E,d), 3,10 (3H, isómero E,s), 3,33 (3H, isómero Z,s), 4,96-5,33 (2H, isómeros E y Z, m, 6,83- 7,93 (13H,m)
17	1-(4-clorofenil)-2-metil- -1-propanona, O-1-(3-fe- noxifenil)-metil-oxima (F)	bromuro de α -metil-(m- -fenoxi)ben- cilo	53/47	1613(m), 1504(s) 1453(s), 1250(s)	(CDCl ₃) 1,02 (6H, isómero Z,d), 1,16 (6H, isómero E,dd), 1,42 (3H, isómero Z,d), 1,58 (3H, isómero E, d), 2,75 (1H, isómero Z,a), 3,52 (1H, isómero E,m), 5,10-5,67 (1H, isómeros E y Z, m) 6,87-7,67 (13H,m)
18	1-(4-clorofenil)-2-metil- -1-propanona, O-(3,4-me- tilendioxfenil)-metil- -oxima (F)	bromuro de 3,4-metilen- dioxibencilo	46/54	1613(m), 1504(s) 1453(s), 1250(s)	(CDCl ₃) 1,04 (6H, isómero Z,d), 1,16 (6H, isómero E,d), 2,78 (1H, isómero Z,m), 3,50 (1H, isómero E,m), 4,97 (2H, isómero Z,s), 5,10 (2H, isómero E,s), 5,97 (2H, isómero Z,s), 6,00 (2H, isómero E,s), 6,77-7,43 (7H,m)

1
5
10
15
20
25
30

09049

TABLA III (continuación)

Ejemplo Número	Nombre químico ^a (Método de síntesis)	Reactivo haluro	Proporción E/Z	IR (λ máx) cm ⁻¹	RMN (ppm)
19	1-(4-fluorofenil)-2-metil- -1-propanona, O-(3-fenoxi- fenil)-metil-oxima (F)	bromuro de m-fenoxiben- cilo	15/85	1600(d), 1481(s) 1235(s), 8333(s)	(CDCl ₃) 1,07 (6H, isómeros E y Z, dd), 2,78 (1H, isómero Z, m), 3,50 (1H, isómero E, m), 5,08 (2H, isómero Z, s), 5,23 (2H, isómero E, s)

a Todos los éteres de oxima son líquidos viscosos.

b Obtenido de integración relativa en la RMN de los protones metileno/metino procedentes del reactivo haluro.

+ Se obtuvo isómero E puro mediante cromatografía de 2,8 g de una mezcla de isómeros E/Z (86:14) en una columna de 60 cm x 2,5 cm de 130 g de gel de sílice y hexano: CH₂Cl₂ 50:50 como eluyente.

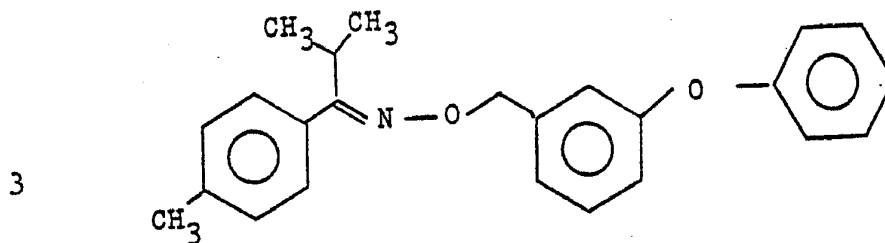
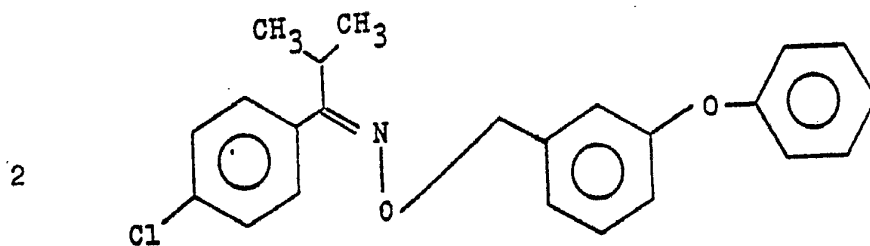
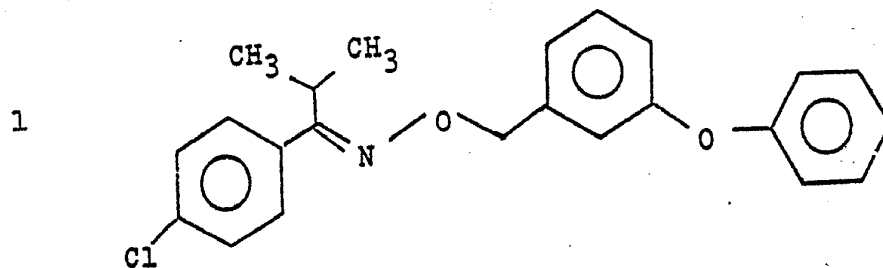
++ Se obtuvo isómero Z puro mediante cromatografía en columna como se ha descrito antes, sobre una mezcla de 2,7 g de isómeros E/Z (25:75). La última mezcla E/Z se obtuvo mediante fotoisomerización de una mezcla E/Z (75:25), en pentano usando luz de 350 nm, durante un período de 5 días.

Con objeto de permitir a los expertos en la técnica conocer mejor la nomenclatura y para una referencia conveniente, se indican en la Tabla 4 siguiente las fórmulas estructurales de los compuestos citados en la Tabla III.

TABLA IV

Ejemplo
Número

Estructura



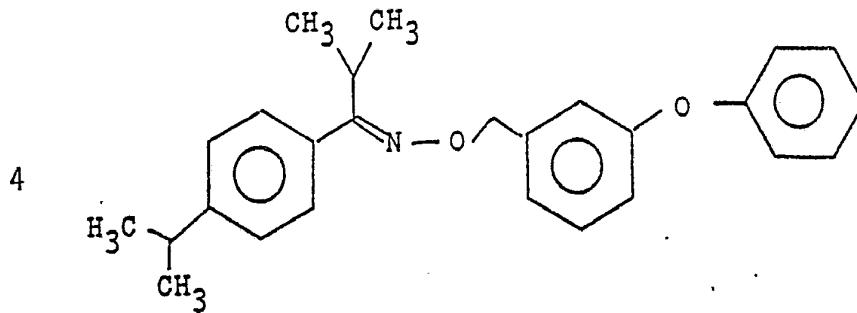
1

TABLA IV (continuación)

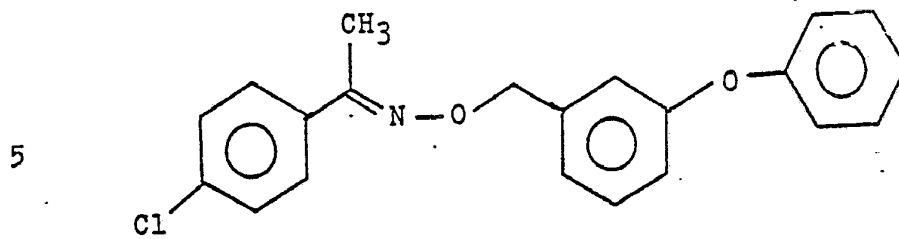
Ejemplo
Número

Estructura

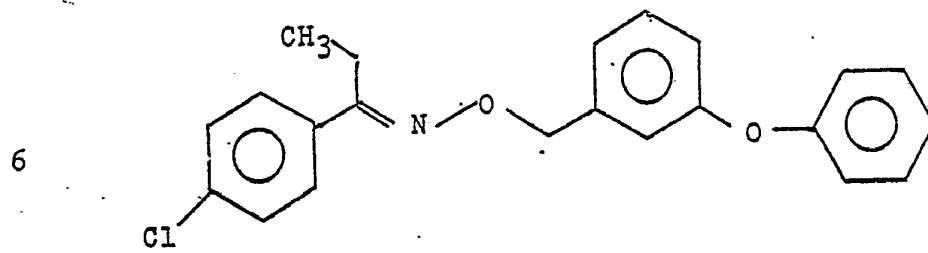
5



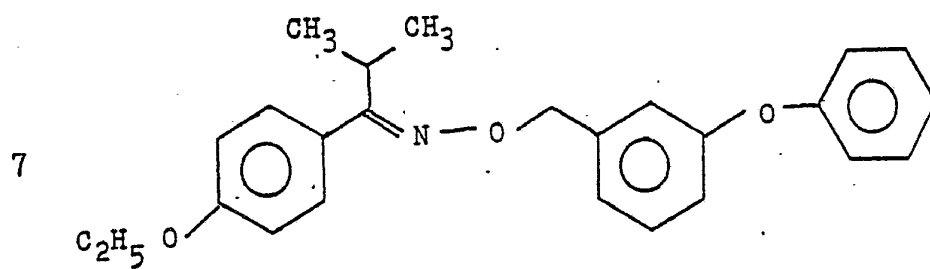
10



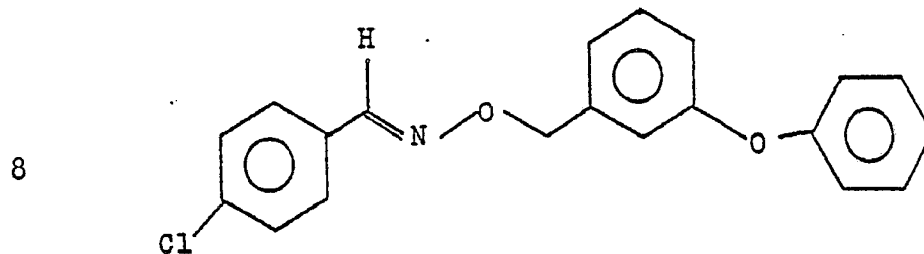
15



20



25



30

09049

TABLA IV (continuación)

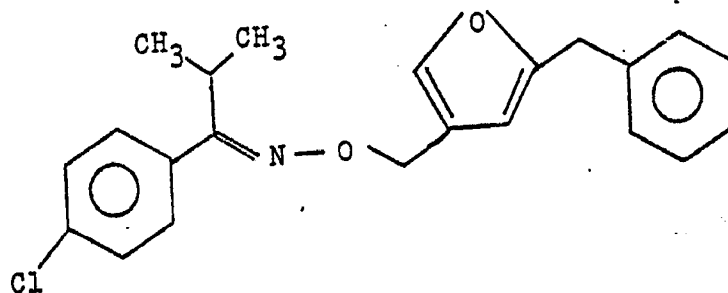
Ejemplo
Número

Estructura

1

5

9



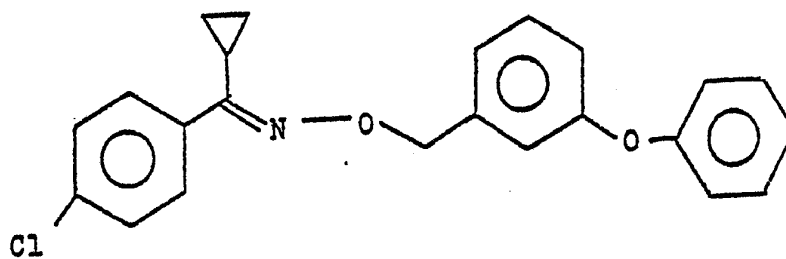
10

10

Igual que el No. 9 - diferente proporción de isó-
meros.

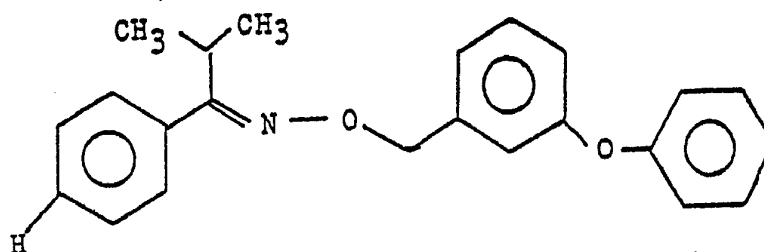
15

11



20

12



25

30

09049

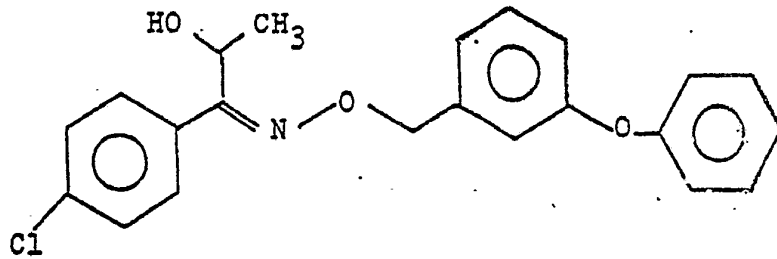
TABLA IV (continuación)

Ejemplo
Número

Estructura

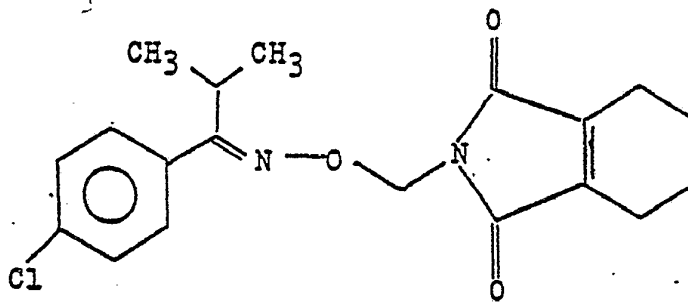
5

13



10

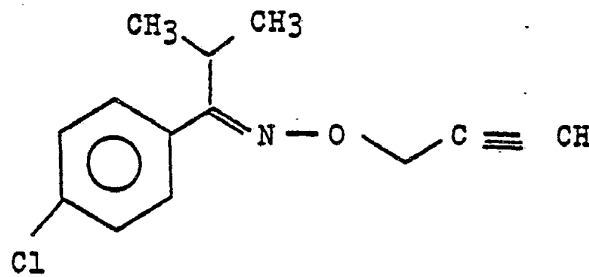
14



15

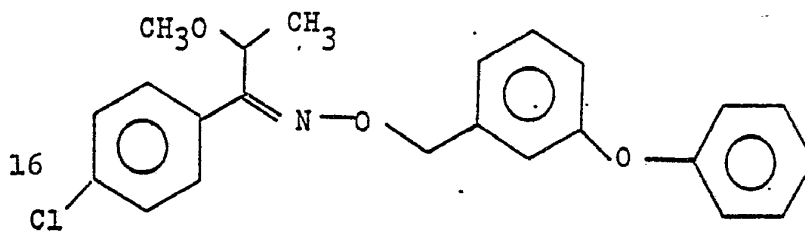
20

15



25

16



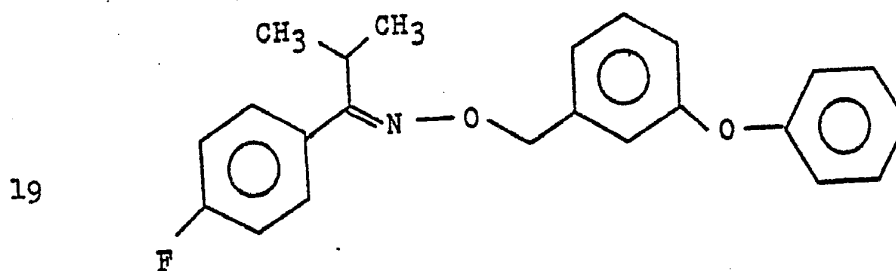
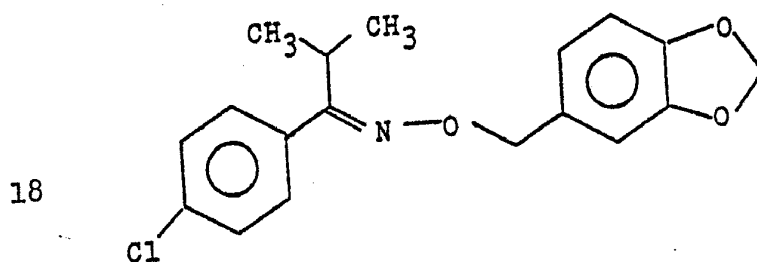
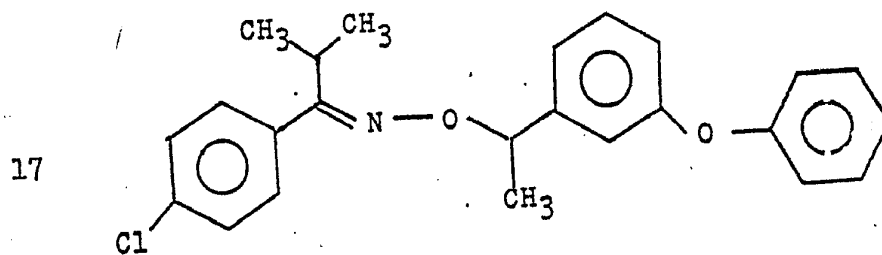
30

09049

TABLA IV (continuación)

Ejemplo
Número

Estructura

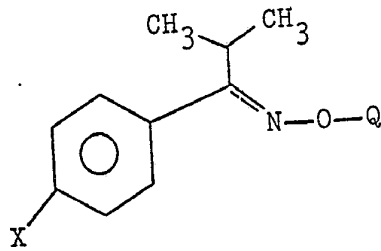


1

De un modo análogo se prepararon los compuestos si-

guientes:

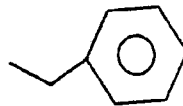
5

Ejemplo
NúmeroXQProporción E/Z

10

20

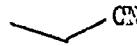
Cl



62/38

21

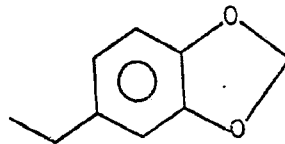
Cl



75/25

15

22

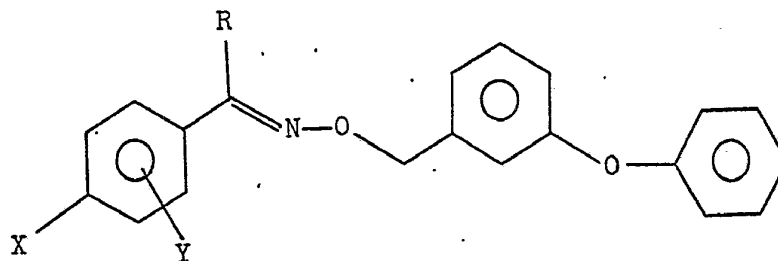
CH₃

25/75

De un modo análogo, se prepararon los compuestos
siguientes:

20

25



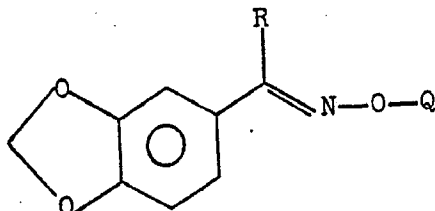
30

09049

1	Ejemplo Número	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u>	Proporción E/Z
	23	Cl	H	iso-propilo	60/40
	24	H	m-Cl	iso-propilo	57/43
	25	F	H	iso-propilo	80/20
5	26	F	H	C ₂ H ₅	10/90
	27	F	H	C ₂ H ₅	90/10
	28	H	m-CH ₃	iso-propilo	53/47
	29	H	m-CF ₃	iso-propilo	55/45
	30	t-butilo	H	iso-propilo	50/50
10	31	Br	H	iso-propilo	50/50
	32	metilo	o-metilo	iso-propilo	13/87
	33	Cl	H	sec-butilo	

De un modo análogo se prepararon los compuestos siguientes:

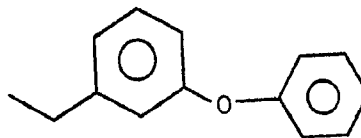
15



20

Ejemplo
NúmeroRQ

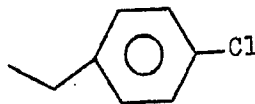
34 iso-propilo



25

35

H



36

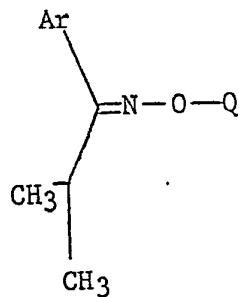
iso-propilo

"

30

09049

De un modo análogo se prepararon los compuestos siguientes:



Ejemplo	Ar		Q
Número			
37	Naftilo		3-fenoxibencilo
38	4-clorofenilo		3-benzoilbencilo
39	4-clorofenilo		1-metil-2-propinilo
40	idan-5-ilo		3-fenoxibencilo

Se ha encontrado que los compuestos de esta invención exhiben una acción biológica considerable. Son pesticidas especialmente potentes cuando se usan para controlar o combatir plagas agrícolas importantes. Estos compuestos pueden ser usados de diversos modos para conseguir acción biológica. Pueden ser aplicados per se, como sólidos o en forma vaporizada, pero preferiblemente se aplican como los componentes tóxicos en composiciones pesticidas del compuesto y un excipiente. Las composiciones pueden ser aplicadas como polvos finos, como pulverizaciones de líquido o como pulverizaciones propulsadas por gas y pueden contener, además de un excipiente, aditivos tales como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes aglutinantes, gases comprimidos hasta el estado líquido, sustancias de olor,

1 estabilizadores y semejantes. Puede usarse una amplia variedad de excipientes líquidos y sólidos en las composiciones
2 pesticidas. Ejemplos no limitativos de excipientes líquidos
3 incluyen agua, disolventes orgánicos tales como alcoholes,
4 cetonas, amidas y ésteres; aceites minerales tales como
5 queroseno, aceites ligeros y aceites medios, y aceites
6 vegetales tales como aceite de semilla de algodón. Ejemplos
7 no limitativos de excipientes sólidos incluyen talco, bentonita,
8 tierra de diatomeas, pirofilita, tierra de batán,
9 yeso, harinas procedentes de semillas de algodón y cáscaras
10 de nuez, y diversas arcillas naturales y sintéticas que tienen un pH que no excede de aproximadamente 9,5.

11 La cantidad de los compuestos de esta invención
12 utilizada en composiciones pesticidas puede variar bastante
13 ampliamente. Depende en cierto grado del tipo de composición
14 en que se usa el material, de la naturaleza del estado que ha de ser controlado y del método de aplicación (es decir, pulverización, espolvoreo, etc). En la composición
15 pesticida final, tal como se emplea en el campo, pueden usarse
16 concentraciones de pesticida tan bajas como 0,0001 por
17 ciento del peso de la composición total. Por lo general dan
18 resultados excelentes composiciones, tal como se aplican,
19 que contienen aproximadamente 0,05 por ciento en peso de pesticida tanto en excipiente líquido como en excipiente sólido.
20 En algunos casos, sin embargo, pueden necesitarse dosis
21 más fuertes, hasta de 10 por ciento en peso aproximadamente.

22 En la práctica, las composiciones pesticidas se
23 preparan habitualmente en forma de concentrados, que se diluyen en el campo a la concentración deseada para su aplicación.
24 Por ejemplo, el concentrado puede ser un polvo humec-

1 table que contiene grandes cantidades del compuesto de es-
ta invención, un excipiente (por ejemplo, atapulgita u otra
arcilla), y agentes humectantes y dispersantes. Tales polvos
5 pueden ser diluidos antes de la aplicación, dispersándoles
en agua para obtener una suspensión pulverizable que posee
la concentración de pesticida deseada para aplicar. Otros
concentrados pueden ser soluciones que más tarde pueden di-
luirse, por ejemplo con queroseno. Así, se encuentra dentro
10 de la consideración de esta invención, proporcionar compo-
siciones pesticidas que contienen hasta aproximadamente 80
por ciento del peso de la composición, de un compuesto pes-
ticida de esta invención. Por consiguiente, dependiendo de
si está lista para aplicación o está en forma concentrada,
15 las composiciones pesticidas consideradas contienen entre
aproximadamente 0,0001 por ciento y aproximadamente 80 por
ciento del peso de las composiciones, de un compuesto pes-
ticida de esta invención y un excipiente, líquido ó sólido,
según se ha definido anteriormente en esta Memoria.

20

MÉTODOS DE ENSAYOS INSECTICIDAS

Ensayo con cebo [Mosca (adulta)]

Método de tratamiento.

25

Un mililitro de una solución acuosa de suspensión
del compuesto candidato de pipetea en una placa de Petri
de 9 cm que contiene papel de filtro y 0,1 g de azúcar gra-
nularada. Se admiten diez adultos y se cierra la placa.

Método de Registrar los Resultados

30

La mortalidad se registra después de 24-75 horas.
Los compuestos que producen una mortalidad del 90% se vuel-

1 ven a evaluar a concentraciones inferiores en ensayos secundarios. El modo de acción puede ser por veneno estomacal, contacto o vapor.

5 Ensayo larvicida de regulación del crecimiento
(Larvas de mosquito de la Fiebre Amarilla)

Método de tratamiento

10 El medio de crianza se trata antes de infestación. Para larvas de mosquito éste consiste en 10 ml de agua que contiene 10 ppm del compuesto candidato en una copa de plástico. Se añade alimento después de infestar con 5 larvas de la última muda.

Método de Registrar los Resultados

15 La mortalidad (larvicida) se registra después de 24 horas.

Veneno estomacal - Ensayo de inmersión foliar

Selección primaria

Esciara meridional, (Larva)

Escarabajo de la Judía Mejicana (Larva)

Método de tratamiento

20 Hojas de judía de Lima de un tamaño uniforme, se sumergen momentáneamente en una solución de 500 ppm de agua-acetona del material de ensayo. Las hojas tratadas se colocan sobre papel de filtro humedecido en placas de Petri de 9 cm y se deja secar al aire y después se infestan. Después se cierran las placas.

Método de Registrar los Resultados

25 La mortalidad se registra 72 horas después de infestación. Los compuestos activos a 500 ppm se vuelven a ensayar a 100 y 10 ppm.

30 Todos los resultados de los ensayos se registran

1 como tanto por ciento de mortalidad. En la tabulación de los datos, las especies de insectos se han abreviado del siguiente modo: Mosca (M), Escarabajo de la judia Mejicana (EM), Esciara meridional (SM) y Mosquito de la Fiebre amarilla (FA).

5

Los compuestos de los Ejemplos 1 a 40 fueron sometidos al ensayo de insecticida antes descrito. Las concentraciones y los resultados de los ensayos se indican en la Tabla V.

10

TABLA V

Compuesto	Proporción (ppm)	<u>M</u>	<u>EM</u>	<u>SM</u>	<u>FA</u>
Ejemplo 1	500	100	100	100	-
	100	100	100	100	-
	10	75	90	15	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 2	500	50	100	90	-
	100	0	0	0	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 3	500	100	100	100	-
	100	100	100	95	-
	10	0	90	0	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 4	500	100	100	100	-
	100	0	100	25	-
	10	0	60	0	100
	1	-	-	-	0
Ejemplo 5	500	0	0	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	0
	1	-	-	-	-
Ejemplo 6	500	100	100	100	-
	100	75	65	25	-
	10	0	0	0	100
	1	-	-	-	90
Ejemplo 7	500	100	100	100	-
	100	100	90	100	-
	10	0	35	20	100
	1	-	-	-	100

30

09049

TABLA V (continuación)

Compuesto	Proporción (ppm)	<u>M</u>	<u>EM</u>	<u>SM</u>	<u>FA</u>
Ejemplo 8	500	0	0	0	-
	100	0	0	0	-
	10	0	0	0	20
	1	-	-	-	0
Ejemplo 9	500	100	100	100	-
	100	90	100	85	-
	10	30	80	0	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 10	500	100	100	100	-
	100	100	100	95	-
	10	10	50	0	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 11	500	100	100	100	-
	100	100	100	100	-
	10	35	70	5	100
	1	-	-	-	100
Ejemplo 12	500	100	90	40	-
	100	70	75	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	40
Ejemplo 13	500	30	80	70	-
	100	-	45	0	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	30
Ejemplo 14	500	20	60	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	0
Ejemplo 15	500	100	100	10	-
	100	10	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	90
Ejemplo 16	500	90	100	100	-
	100	15	95	65	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Ejemplo 17	500	20	20	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	80
	1	-	-	-	40
Ejemplo 18	500	0	20	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	80

TABLA V (continuación)

	Compuesto	Proporción (ppm)	M	EM	SM	FA
1	Ejemplo 19	500 100 10 1	100 15	100 85 95	80 -	100 90
5	Ejemplo 20	500 100 10 1	0	40	0	0
10	Ejemplo 21	500 100 10 1	20	90 0	0	100 10
	Ejemplo 22	500 100 10 1	0	0	0	
15	Ejemplo 23	500 100 10 1	100 100 10	100 100 70	100 100 30	100 100
	Ejemplo 24	500 100 10 1	100 40	100 100 80	100 45	100 100
20	Ejemplo 25	500 100 10 1	100 100 5	100 100 90	100 85 30	100 100
	Ejemplo 26	500 100 10 1	30	90	50	
25	Ejemplo 27	500 100 10 1	100 10	100	100 0	
	Ejemplo 28	500 100 10 1	100 15 -	100 90 30	100 0 -	100 0
30	Ejemplo 29	500 100 10 1	100 20 -	100 95 80	90 15 -	100 70

1

TABLA V (continuación)

Compuesto	Proporción (ppm)	M	EM	SM	FA
Ejemplo 30	500 100 10 1	10	100	50	
5					
Ejemplo 31	500 100 10 1	100 95 10	100 100 80	100 100 35	100 100
Ejemplo 32	500 100 10 1	50	90 90	0	20 -
10					
Ejemplo 33	500 100 10 1	80		100	
Ejemplo 34	500 100 10 1	100 100		100 100	
15					
Ejemplo 35	500 100 10 1	0	80 0	0	
Ejemplo 36	500 100 10 1	0	0	0	
20					
Ejemplo 37	500 100 10 1	20 -		90 15	
Ejemplo 38	500 100 10 1	0		100 15	
25					
Ejemplo 39	500 100 10 1	90 15		0	
Ejemplo 40	500 100 10 1	100 95	100 100 75	100 90 35	
30					

1

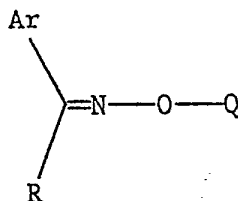
REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para preparar cetoximinoéteres que tienen la fórmula:



15

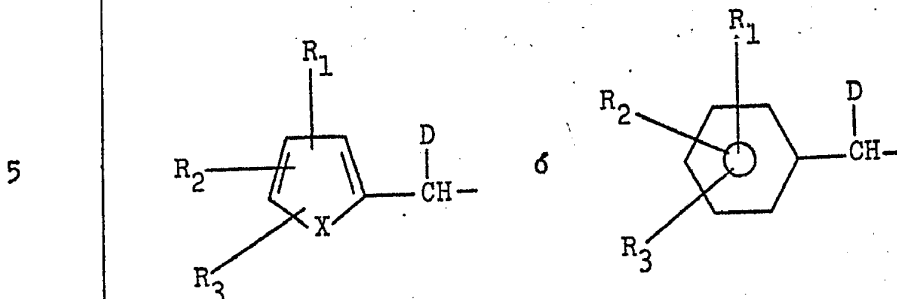
en la que Ar es fenilo; fenilo sustituido en las posiciones 2 a 6 con 1-5 halógenos (Cl, Br, F, I), alcoholo de C₁-C₄, amino, alcoholamino, dialcoholamino, alcoxi-alcoholo, metilendioxi, etilendioxi, isopropilendioxi, trifluorometilo, haloalcoholo, alcoholo-alcoholo, alqueno, alqueno, ciano, cianoalcoholo, carboalcoxi, alcohol-sulfonilo, alcoxi-alcoholo, haloalqueno o acilo; indanilo, naftilo, benzofurilo; benzodihidrofurilo, benzotienilo, arilo heterocíclico o arilo heterocíclico sustituido con halógeno, alcoholo, nitro, amino, alcoholamino, dialcoholamino, alcoxi, metilendioxi, alcoholo, haloalcoholo, alcoholo-alcoholo, alqueno, alqueno, ciano, cianoalcoholo, carboalcoxi, alcohol-sulfonilo, alcoxi-alcoholo, haloalqueno o acilo; R es alcoholo de C₂ - C₆, cicloalcoholo de C₃ - C₆ o alqueno de C₂ - C₆, cualquiera de los cuales puede estar sustituido por halógeno, hidroxilo, alcoxi, alcoholo, alcohol-sulfonilo,

25

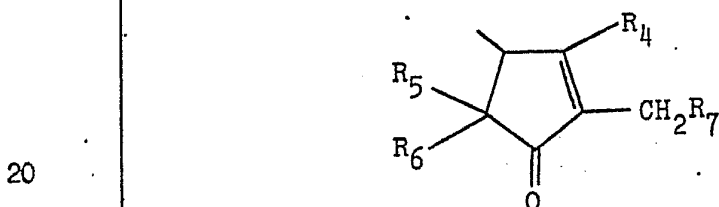
30

09049

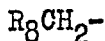
1 ciano, nitro, carboalcoxi o acilo; y Q es:



10 en donde X es oxígeno o azufre; D es hidrógeno, ciano, tio-
carboxamido, alcoholo o etinilo, R_1 y R_2 son iguales o di-
ferentes y son hidrógeno, halógeno, alcoholo, alqueno, al-
quinilo, metilendioxi, haloalcoholo, haloalqueno o ciano;
15 y R_3 es hidrógeno o $-ZY$ en donde Z es oxígeno, azufre o me-
tileno, e Y es hidrógeno, alcoholo, alqueno, alquinilo o
fenilo en el cual pueden estar substituidos alcoholo, al-
queno, alcoxi, cloro, bromo o flúor; o

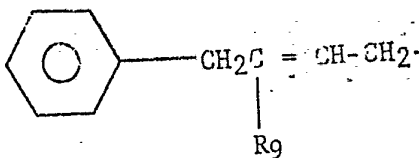


25 en donde R_4 es hidrógeno o metilo; R_5 y R_6 son iguales o
diferentes y son hidrógeno o alcoholo; y R_7 es etenilo, eti-
nilo o butadienilo; o



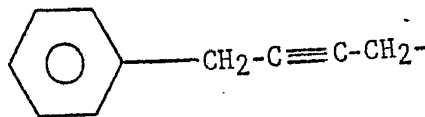
en donde R_8 es ftalimido, di- ó tetra-hidroftalimido o cia-
no; o

1



5

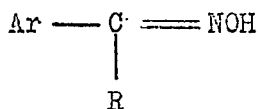
en donde R₉ es hidrógeno, halógeno o metilo; ó



10

con la condición de que cuando Q es 3-fenoxibencilo y R es alcoholilo o alqueno de dos a seis átomos de carbono, opcionalmente substituido por un átomo de halógeno hasta una pluralidad de átomos de halógeno, o es ciclopropilo, opcionalmente substituido por uno o dos átomos de halógeno, Ar no puede ser fenilo o fenilo substituido por uno o dos átomos de halógeno, alcoholilo o alcoxi de uno a tres átomos de carbono, caracterizado por condensar una alcohol-aryl-cetoximina que tiene la fórmula

20



en la que Ar y R se definen como antes, o una sal cetoximato de metal alcalino de la misma con un haluro de alcoholilo que tiene la fórmula

25



en donde Q se define como antes y hal es halógeno, en un disolvente adecuado.

30

07099

1 2^a.- Procedimiento según la reivindicación
1^a, caracterizado porque la condensación de la alcohol-aryl-
-cetoximina y del haluro de alcoholo se lleva a cabo en pre-
sencia de una base.

5 3^a.- "Procedimiento para preparar cetoximi-
noéteres".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. SET. 1979

P.A.

15

Alberto de Elizaburu
Per Poder

20

25