

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

481.738

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	
	20-6-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con la Ley que figura en la presente Memoria y en virtud del contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
8003/78	1-3-78	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 109/18; A01N 9/20	No 478.212

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS PESTICIDAS DE HIDRAZONA"

71 SOLICITANTE (S)

CADUCADO

THE BOOTS COMPANY LIMITED Case 502,593 Div.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 Thane Road West, Nottingham NG2 3AA, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

Leonard George Copping, John Cecil Kerry, Thomas Iswel Watkins, Robert John Willis y Bryan Harper Palmer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.269)

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos que tienen actividad pesticida.

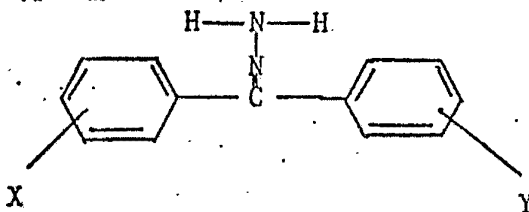
5 Los productos insecticidas comercialmente aceptables caen generalmente dentro de cuatro categorías principales, a saber compuestos clorados tales como DDT, canfeclor y DDC, compuestos órgano-fosforados tales como parathion, carbamatos tales como carbaril y, más recientemente, piretroides sintéticos tales como permethrin.

10 La resistencia a un insecticida se presenta a menudo después de un período de uso y, por esta razón, existe siempre necesidad de nuevos insecticidas y en particular de nuevos grupos de insecticidas.

15 En la bibliografía aparecen muchas propuestas de grupos de compuestos con propiedades pesticidas, pero a menudo se encuentra que tales compuestos no son comercialmente aceptables como pesticidas.

Se ha encontrado ahora que ciertas benzofenona-hidrazonas tienen actividad insecticida contra una extensa gama de plagas.

20 Ciertas benzofenona-hidrazonas son ya conocidas. Por ejemplo, en la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. Nº 3.732.307 se describen compuestos de la fórmula



30 en la que X se selecciona del grupo constituido por perfluoroalcoholo, perfluoroalcoxi y perfluoroalcohilitio que contiene hasta cuatro átomos de carbono, e

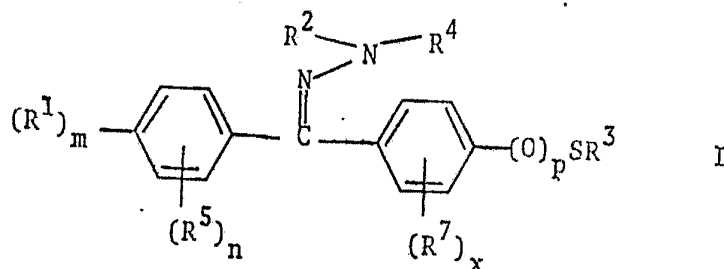
1 Y se selecciona del grupo constituido por hidrógeno, cloro, bromo, flúor, alcohilo, alcoxi, alcohiltio, perfluoroalcohilo, perfluoroalcoxi y perfluoroalcohiltio que contiene hasta 4 átomos de carbono.

5 Estos compuestos se distinguen en dicha memoria descriptiva de, por ejemplo, las benzofenona-hidrazonas descritas por J.R.DoAmaral y otros, J. Med. Chem. 12, 21 (1969) aparentemente por el hecho de tener, entre otras cosas, el NH_2 de la hidrazina insustituido en los compuestos
10 de la memoria descriptiva de la patente de EE.UU. 3.732.307. Los compuestos de dicha memoria descriptiva se describen principalmente como reguladores del crecimiento de las plantas, aunque se menciona también en la memoria descriptiva de la patente de EE.UU. 3.732.307 que los compuestos exhiben actividad contra los insectos. De los 24 Ejemplos dados
15 en dicha memoria descriptiva, 20 de los Ejemplos se refieren a compuestos que no contienen grupos alcohiltio ni grupos perfluoroalcohiltio. El énfasis a todo lo largo de la memoria descriptiva se pone fundamentalmente en compuestos
20 que tienen sustituyentes perfluoroalcohilo, especialmente trifluorometilo, y no se hace indicación alguna de que la clase de compuestos en los que existe un alcohiltio ó perfluoroalcohiltio en la posición 4 de uno de los anillos de benceno sea de una utilidad particular ni de que los compuestos que están sustituidos de este modo en la posición
25 4 pero que contienen adicionalmente sustituyentes distintos de los mencionados en dicha memoria descriptiva puedan ser de utilidad particular.

De acuerdo con la invención, se proporcionan
30 compuestos de fórmula

1

5



10

15

20

en la que m es 0 y n es 0 ó m es 1 y n es 0 ó 1; p es 0, 2 ó 3, x es 0 ó 1; R^1 , R^5 y R^7 son halógeno, alcoholc, haloalcoholo o alcoxi, o bien R^1 y un grupo R^5 adyacente junto con el benceno al que están unidos ambos forman un grupo naftilo; R^2 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholc, acilo, un grupo éster o tioéster, carbamoilo opcionalmente sustituido o tiocarbamoilo opcionalmente sustituido, ó R^2 y R^4 junto con el nitrógeno al que están unidos ambos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos; R^3 es alcoholc, alquencilo, N,N-dialcoholamino opcionalmente sustituidos, o fenilo sustituido opcionalmente por alcoholc o halógeno; y con la condición de que cuando p es 0, R^2 y R^4 no son ambos hidrógeno.

25

En un aspecto de la invención, p es 0, de tal modo que la sustitución en uno de los anillos de benceno es entonces SR^3 y el NH_2 de la hidrazina tiene que estar sustituido. Es particularmente sorprendente que la sustitución de, por ejemplo, R^4 por alcoholc o, especialmente, acilo, éster o tioéster o carbamoilo o tiocarbamoilo da compuestos útiles.

30

De acuerdo con otro aspecto de la invención, p es 2 ó 3. Por supuesto, se entenderá que cuando se hace referencia al sustituyente $-(O)_2SR^3$ se quiere indicar el susti-

1 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{SR}^3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ y que cuando se hace referencia al sustituyen

te $-(\text{O})_3\text{SR}^3$ se quiere indicar el sustituyente $-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{SR}^3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$. Los

5 compuestos en los que p es 3 son particularmente preferi-
dos en la invención. Se apreciará, adicionalmente, que es-
tos sustituyentes son totalmente diferentes de cualesquie-
ra sustituyentes propuestos en la memoria descriptiva de la
10 patente de EE.UU. Nº 3.732.307.

 En la presente memoria descriptiva, cualquier re-
ferencia a halo o halógeno debe interpretarse como referen-
cia a flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente flúor,
cloro o bromo.

15 Los compuestos preferidos dentro del primer as-
pecto de la invención incluyen aquéllos en los que p, n,
x = 0, m = 1, R¹ es halo, R² es hidrógeno, R³ es alcoholo
y R⁴ es acilo o alcoxicarbonilo.

20 Los compuestos preferidos dentro del segundo as-
pecto de la invención incluyen aquéllos en los que p = 3,
x = 0, R² es hidrógeno, R¹ y R⁵ son halo, R⁴ es hidrógeno,
acilo o alcoxicarbonilo y R³ es alcoholo, fenilo opcional-
mente sustituido o bencilo opcionalmente sustituido.

25 En la fórmula I, R¹, R⁵ y R⁷ son preferiblemente
halógeno y especialmente cloro. Cuando uno de estos grupos
es alcoholo o alcoxi, éstos pueden ser, p.ej. de 1 a 4 áto-
mos de carbono, pero son preferiblemente metilo o metoxi.
Generalmente se prefiere que m sea 1, y que n y x sean 0.
Cuando éstos son haloalcoholo, éste es preferiblemente tri-
30 fluorometilo.

1 R^2 es preferiblemente hidrógeno y R^4 es preferi-
blemente distinto de hidrógeno y es usualmente un derivado
de carbonilo. Cuando R^2 ó R^4 son alcoholo, éste puede ser,
p.ej. de 1 a 4 átomos de carbono, y es preferiblemente meti
5 lo. Si R^2 ó R^4 forman un anillo con el nitrógeno al que
están unidos ambos, éste puede ser por ejemplo piperidino,
pirrolidino, tiamorfolino y, especialmente, morfolino.

Si R^2 ó R^4 son un grupo éster o tioéster, éste
es generalmente de la fórmula R^8XCO , donde X es oxígeno o
10 azufre, preferiblemente oxígeno, y R^8 es un radical orgáni-
co p.ej. alcoholo, p.ej. de 1 a 12, preferiblemente de 1 a
8 átomos de carbono, y especialmente etilo, estando estos
grupos alcoholo opcionalmente sustituidos (p.ej. por alco-
xi C_{1-4} ; cicloalcoholo C_{3-7} ; halógeno o arilo, tal como fe-
15 nilo, fenilo o naftilo sustituidos, ariloxi tal como fenoxi
y fenoxi sustituido); cicloalcoholo, p.ej. de 3 a 7 átomos
de carbono y especialmente ciclopentilo; alquenilo, p.ej.
de 2 a 12 átomos de carbono, grupo que puede estar opcional
mente sustituido (p.ej. por arilo tal como fenilo o fenilo
20 sustituido); alquinilo, p.ej. de 2 a 6 átomos de carbono;
arilo tal como fenilo ó 2-naftilo opcionalmente sustituido;
heteroarilo, tal como furilo, tienilo, piridilo; y hetero-
ciclilo tal como morfolinilo, piperidilo y tiamorfolinilo.
Si un grupo fenilo está sustituido, esto puede ser por un
25 gran número de grupos, p.ej. alcoholo C_{1-4} , haloalcoholo
 C_{1-4} , nitro, alcoxi C_{1-4} , alcoholtio C_{1-4} , dialcoholamino
 C_{1-4} , fenilo o halógeno. Si R^2 ó R^4 son acilo, éste es ge-
neralmente de fórmula R^9CO , donde R^9 es R^8 como se define
arriba o hidrógeno.

30 R^3 es preferiblemente alcoholo opcionalmente sus-

1 tituido, p.ej. de 1 a 4 átomos de carbono. Los sustituyen-
tes preferidos son halógeno. Cuando R^3 es alquenilo, éste
es usualmente 1-propenilo. Cuando R^3 es dialcohilamino,
éste es preferiblemente dimetilamino. Se prefiere particu-
5 larmente que R^3 sea metilo o trifluorometilo.

Un grupo preferido de compuestos son aquéllos en los que p es 3.

Un grupo particularmente preferido de compuestos son aquéllos en los que m es 1, n y x son 0, p es 3, R^1 es
10 halógeno, R^3 es alcoholo C_{1-4} , opcionalmente sustituido por halógeno y R^2 es hidrógeno.

Dentro de este grupo, son especialmente preferidos los compuestos en que R^3 es metilo o trifluorometilo y
 R^4 es $R^8(O)_q CO$ donde q es 0 ó 1, R^8 es alcoholo C_{1-12} opcio-
15 nalmente sustituido con alcoxi C_{1-4} , cicloalcoholo C_{3-7} , halógeno-fenoxi o fenoxi sustituido; cicloalcoholo C_{3-7} ; alquenilo C_{2-12} , opcionalmente sustituido con fenilo o fenilo sustituido; alquinilo C_{2-6} ; o fenilo opcionalmente sus-
tituido, donde cualquier grupo fenilo sustituido está sus-
20 tituido con alcoholo C_{1-4} , haloalcoholo C_{1-4} , nitro, alcoxi C_{1-4} , alcoholtilio C_{1-4} , dialcohilamino C_{1-4} , fenilo o halógeno; y cuando q es 0, R^8 es también hidrógeno.

Los compuestos de la invención son activos contra una diversidad de insectos económicamente importantes que
25 causan un grave y muy extendido daño a las cosechas tales como por ejemplo, insectos del orden Lepidópteros con inclusión de las orugas de la polilla de la colza (Plutella maculipennis), la mariposa blanca de la col (Pieris brassicae), la oruga de las hojas del algodón de Egipto (Spodoptera littoralis) y especies de Heliothis tales como H. ar-
30

1 migera, H. viriscens y H. zea. Muchos de los compuestos
han mostrado también actividad contra otras orugas tales
como las de la polilla de las manzanas (Laspeyresia pomone-
5 lla). Algunos de los compuestos han mostrado actividad con-
tra otras plagas tales como escarabajos del orden Coleópte-
ros, con inclusión del escarabajo de la mostaza (Phaedon
cochleariae), el gorgojo de los cereales (Sitophilus grana-
rius), el escarabajo de la harina (Tribolium castaneum) y
el tenebrio molinero (Tenebrio molitor); cucarachas del
10 orden Ortópteros tales como Blatella germanica; áfidos del
orden Hemípteros, con inclusión del pulgón de la arveja
(Megoura viciae).

Muchos de los compuestos tienen también activi-
dad contra una diversidad de plagas económicamente impor-
15 tantes de ácaros e insectos que atacan a los animales, con
inclusión del ganado de labranza. Por ejemplo, se ha compro-
bado que muchos compuestos son activos contra las fases de
larva de insectos del orden Dípteros, p.ej. la moscarda de
las ovejas (Lucilia spp.) y mosquitos, p.ej. Aedes aegypti.
20 Algunos de los compuestos, especialmente aquéllos en los
cuales R^4 es un grupo carbamoilo o tiocarbamoilo, han de-
mostrado actividad sistémica, esto es, los tejidos inter-
nos de un animal que ha sido tratado con el compuesto ejer-
cen un efecto insecticida. Esta propiedad es importante en
25 el tratamiento de animales tales como el ganado vacuno,
que están infestados con fases de insectos que moran en los
tejidos, p.ej. el rezo (Hypoderma spp.). Algunos de los
compuestos son también activos contra piojos y falsas garrap-
patas y parásitos acáridos, especialmente garrapatas, p.ej.
30 Boophilus microplus y ácaros, p.ej. Sarcoptes spp.

1 Se ha comprobado también que algunos de los com-
puestos tienen actividad fungicida, herbicida y reguladora
del crecimiento de las plantas.

5 La invención incluye también una composición in-
secticida que comprende un compuesto de fórmula I y un di-
luyente inerte. En la composición puede incluirse más de un
compuesto de la invención, y el diluyente puede ser un só-
lido o líquido, opcionalmente junto con un agente tensioac-
tivo, por ejemplo un agente dispersante, agente emulsifican-
te o agente humectante.

10 Pueden añadirse a la composición de la invención
uno o más plaguicidas adicionales tales como por ejemplo
compuestos que se sepa poseen actividad acaricida o insecti-
cida para mejorar o ampliar el espectro de su actividad.

15 Tales plaguicidas adicionales incluyen, por ejem-
plo, un compuesto de organofósforo tal como tetrachlorvinphos,
fenitrothion, demeton-S-metilo, fosalona, dioxathion,
chlorfenvinphos, dichlorvos, bromophosetil, diazinon, dime-
toato, metilparathion, Bolstar [O-etil-O-(4-metiltiofenil)-
20 -S-propil-fosforoditioato], o chlorpyrifos; un carbamato
tal como methomyl, carbaril; pirimicarb o promecarb; un
compuesto de difenilo puenteado tal como tetradifon, tetra-
sul o DDT; un hidrocarburo clorado tal como hexacloruro de
benceno, endosulphan, endrin o toxafeno; un acaricida tal
25 como amitraz, chlordimeform, clenpyrin, chlormethiuron o
nimidane; un piretroide sintético tal como permethrin, fen-
valerato o cypermethrin o un pesticida ligero tal como cyhe-
xatin u óxido de fenbutatín.

30 La composición de la invención puede tomar cual-
quiera de las formas conocidas para la formulación de com-

1 -puestos insecticidas, por ejemplo, puede encontrarse en
forma de una solución, una dispersión acuosa, una emulsión
acuosa, un concentrado emulsificable, un polvo dispersable,
un polvo para espolvoreo, o gránulos. Así, la composición
5 puede estar en una forma adecuada para su aplicación direc-
ta como insecticida o como un concentrado que requiera di-
lución con una cantidad apropiada de agua u otro diluyente
antes de su aplicación.

10 Cuando se encuentra en forma de dispersión, la
composición comprende un compuesto de la invención disper-
sado en un medio acuoso. A menudo es conveniente suminis-
trar al consumidor un concentrado que, cuando se diluye
con agua, forma una dispersión de la concentración deseada
y puede proporcionarse en, por ejemplo, cualquiera de las
15 formas siguientes. Puede tratarse de una solución dispersa-
ble que comprende un compuesto de la invención disuelto en
un disolvente miscible con el agua con adición de un agen-
te dispersante, o un polvo dispersable que comprende un
compuesto de la invención y un agente dispersante. Una al-
20 ternativa adicional comprende un compuesto de la invención
en forma de un polvo finamente molido en asociación con un
agente dispersante y mezclado íntimamente con agua para
dar una pasta o crema que puede, si se desea, añadirse a
una emulsión de aceite en agua para dar una dispersión de
25 ingrediente activo en una emulsión de aceite acuosa.

Una emulsión comprende un compuesto de la inven-
ción disuelto en un disolvente inmiscible con el agua que
se convierte en una emulsión con agua en presencia de un
agente emulsificante. Una emulsión de la concentración de-
30 seada puede formarse a partir de una emulsión madre concen-

1 trada que comprende un compuesto de la invención en combi-
nación con un agente emulsificante, agua y un disolvente in-
miscible con el agua. Alternativamente, puede suministrarse
al consumidor un concentrado emulsificable que comprende
5 una solución de un compuesto de la invención en un disol-
vente inmiscible con el agua que contiene un agente emulsi-
ficante.

Un polvo para espolvoreo comprende un compuesto
de la invención mezclado y molido íntimamente con un dilu-
yente pulverulento sólido, por ejemplo, caolín.
10

Un sólido granular comprende un compuesto de la
invención asociado con diluyentes similares a los empleados
en polvos para espolvoreo, pero la mezcla se granula por
métodos conocidos. Alternativamente, el ingrediente activo
15 puede estar absorbido o adsorbido sobre un diluyente granu-
lar pre-formado, por ejemplo tierra de batán, attapulgita
o partículas de piedra caliza.

La concentración del ingrediente activo (cuando
se utiliza como el único componente activo) en una composi-
ción para aplicación directa a la cosecha por métodos de
20 campo convencionales, está comprendida preferiblemente den-
tro del intervalo de 0,001 a 10 por ciento en peso de la
composición, especialmente 0,005 a 5 por ciento en peso,
pero pueden ser más deseables composiciones más concentradas
25 que contienen hasta 20 por ciento en el caso de pulveriza-
ciones aéreas. Como una composición primaria concentrada,
la concentración de ingredientes activos puede variar
ámpliamente y puede ser, por ejemplo, de 5 a 95 por ciento
en peso de la composición.

30

Como se ha descrito previamente, los compuestos

1 de la invención tienen una actividad excepcional como in-
secticidas y, de acuerdo con ello, la invención incluye un
método de combatir los insectos que comprende aplicar un
compuesto de fórmula I al lugar de los insectos, esto es,
5 a los propios insectos o a su hábitat. El compuesto de la
invención puede, o bien aplicarse por sí mismo o, más pre-
feriblemente, en forma de una de las composiciones descri-
tas arriba.

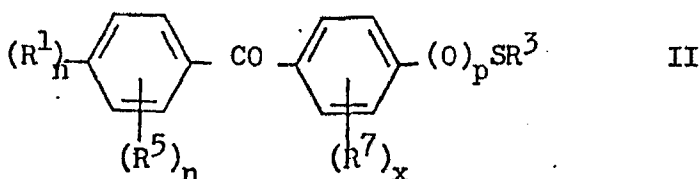
Muchos de los insectos contra los cuales son ac-
10 tivos los compuestos de la invención, por ejemplo los del
orden Lepidóptera y del orden Díptera, atacan la vida ve-
getal, y un método preferido de la invención es el que con-
siste en proteger las plantas del ataque de los insectos
por aplicación de un compuesto de fórmula I al lugar de cul-
15 tivo de las plantas. Por ejemplo, la polilla de la colza y
la mariposa blanca de la col atacan cosechas de hortalizas
tales como las coles, y las orugas de las hojas son una
grave plaga del algodón.

El tratamiento directo mediante, por ejemplo, pul-
20 verización o espolvoreo de las plantas infestadas con in-
sectos es a menudo el método preferido, pero el compuesto
activo puede aplicarse también al suelo en el que se culti-
van las plantas en forma de gránulos, o como un remojo de
las raíces. En tales casos, el compuesto activo es absorbi-
25 do por las raíces de la planta y confiere protección contra
los insectos. La cantidad de compuesto activo aplicada pue-
de variar ampliamente dependiendo de las circunstancias
particulares, y usualmente la cantidad está comprendida den-
tro del intervalo de 0,01 a 20 kg por hectárea, más espe-
30 cialmente, de 0,1 a 10 kg por hectárea.

1 Se incluye también dentro del alcance de la invención un método de protección de los animales contra el ataque de las plagas que comprende tratar el animal con un compuesto de fórmula I. Los parásitos son una fuente
5 frecuente de irritación de animales tales como el ganado, y muchos de ellos pueden combatirse por aplicación externa de un compuesto de fórmula I. El método puede ser por aplicación directa al animal, o por aplicación a las cuadras o edificios en los que viven los animales.

10 Los compuestos de la invención se pueden preparar por cierto número de procedimientos, como sigue:

1) Haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



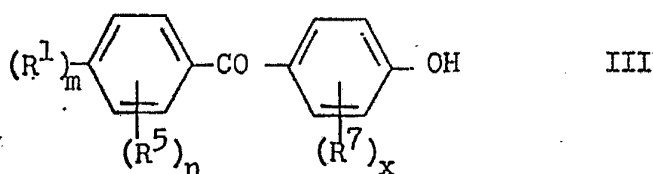
20 con un compuesto de fórmula $\text{NH}_2\text{NR}^2\text{R}^4$. Cuando R^2 y R^4 son ambos hidrógeno, el producto puede acilarse luego con a) un haluro de acilo o anhídrido de acilo cuando R^2 ó R^4 hayan de ser un grupo acilo, con b) un cloroformiato o clorotioformiato cuando R^2 ó R^4 hayan de ser un grupo éster, o con c) un isocianato o isotiocianato cuando R^2 ó R^4 hayan de ser un grupo carbamoilo o tiocarbamoilo.

25 En esta memoria descriptiva, se apreciará que el término "agente de acilación" incluye estos tres tipos de compuestos.

La reacción con la hidrazina o el derivado de hidrazina se lleva a cabo usualmente a una temperatura de
30 50°C a 100°C, en presencia de ácido acético.

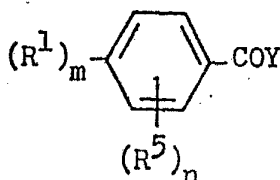
1 La reacción de acilación se lleva a cabo preferi-
blemente en presencia de un líquido orgánico inerte como
el medio de reacción, el cual es también preferiblemente
un disolvente para las sustancias reaccionantes, a una
5 temperatura de 0°C a 100°C. Ventajosamente, la reacción se
efectúa en presencia de un agente adecuado de fijación de
ácido, por ejemplo una alcoholamina terciaria, piridina o
un carbonato de metal alcalino. Cuando el agente de acila-
ción es un haluro, éste es preferiblemente el cloruro.

10 Los compuestos de fórmula II en la que p es 3
son nuevos y se pueden preparar haciendo reaccionar un ha-
luro de sulfonilo de la fórmula R^3SO_2X en la que X es haló-
geno y preferiblemente cloro, con el correspondiente compues-
to hidroxilado en la posición 4' de fórmula III

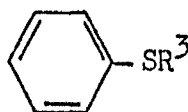


20 Esta etapa se lleva a cabo preferiblemente en presencia de
un disolvente orgánico inerte y un agente de fijación de
ácido.

Los compuestos de fórmula II en la que p es 0
pueden prepararse por una reacción Friedel-Crafts entre

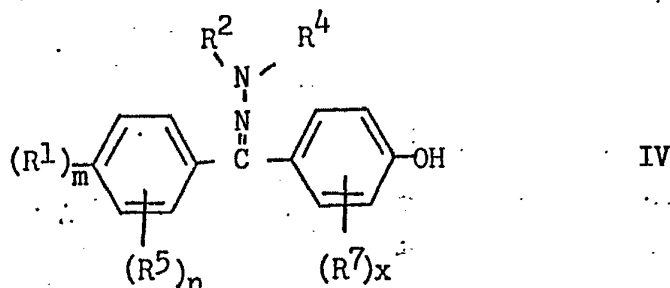


30 donde Y es un haluro, usualmente cloruro, con



5 Los compuestos de fórmula II en la que p es 2 se pueden preparar por oxidación, p.ej. con peróxido de hidrógeno, del compuesto correspondiente en el que p es 0.

2) Cuando p es 3, por reacción de un compuesto de fórmula IV



15 en la que R^2 y R^4 no son ambos hidrógeno, con un compuesto de fórmula RSO_2Y en la que Y es halógeno, preferiblemente cloro. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0 a 100°C, usualmente en presencia de un agente de fijación de ácido.

20 Los compuestos de fórmula IV pueden, a su vez, prepararse por reacción de un derivado de hidrazina adecuado de la fórmula $NH_2NR^2R^4$ con un compuesto de la fórmula III anterior, preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico inerte y opcionalmente junto con ácido acético.

25 Los compuestos de la fórmula IV en la que R^2 y R^4 no son ambos hidrógeno son sustancias reaccionantes nuevas y están incluidas como parte de la presente invención.

30 El estado actual del conocimiento de los autores de la invención indica que la mayoría de las reacciones anteriores dan lugar a un producto que comprende una mezcla

1 de los isómeros E y Z.

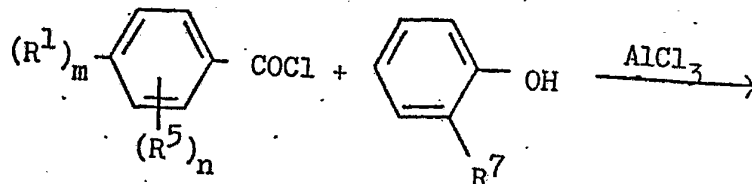
5 Debe entenderse que la fórmula I anterior que de-
nota los compuestos de la invención incluye los dos isóme-
ros citados. En todos los casos, los pares de isómeros se
pueden separar por métodos convencionales, tales como por
ejemplo cromatografía o recristalización fraccionada, pero,
como las mezclas isómeras tienen una actividad insecticida
muy valiosa, se ha encontrado que generalmente no hay ven-
taja alguna en separar los isómeros. La actividad de los
10 isómeros de cualquier compuesto puede diferir, y en algunos
casos la actividad de un isómero puede ser despreciable; los
isómeros puros que carecen de actividad insecticida no for-
man parte en absoluto de la presente invención. Los nuevos
reactivos de fórmula IV existen también en forma de isóme-
15 ros, y la estructura representada tiene por objeto incluir
ambos isómeros.

La invención se ilustra en los Ejemplos siguien-
tes.

20 Los compuestos de acuerdo con la invención se pre-
pararon conforme a uno de los esquemas de reacción siguien-
tes:

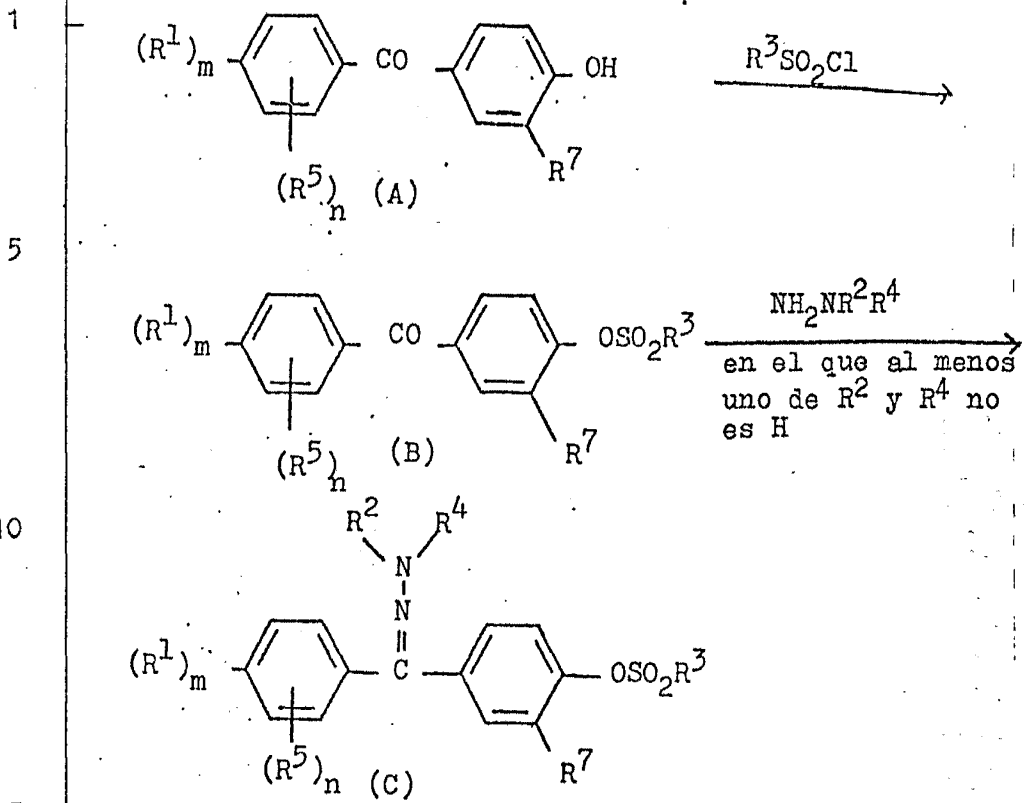
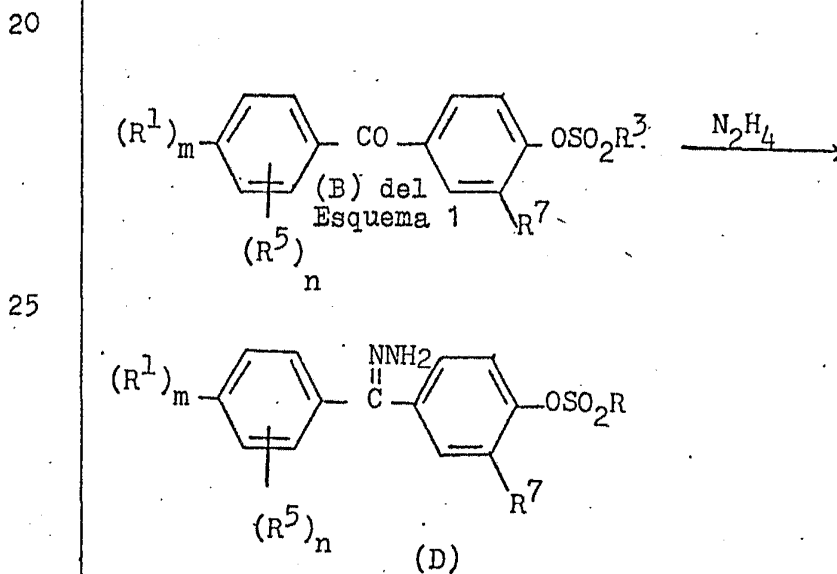
Esquema 1

25

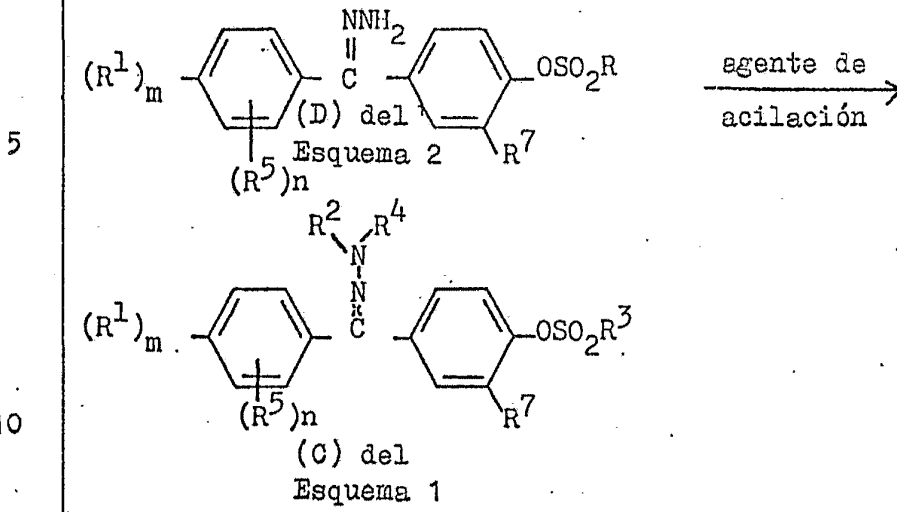


30

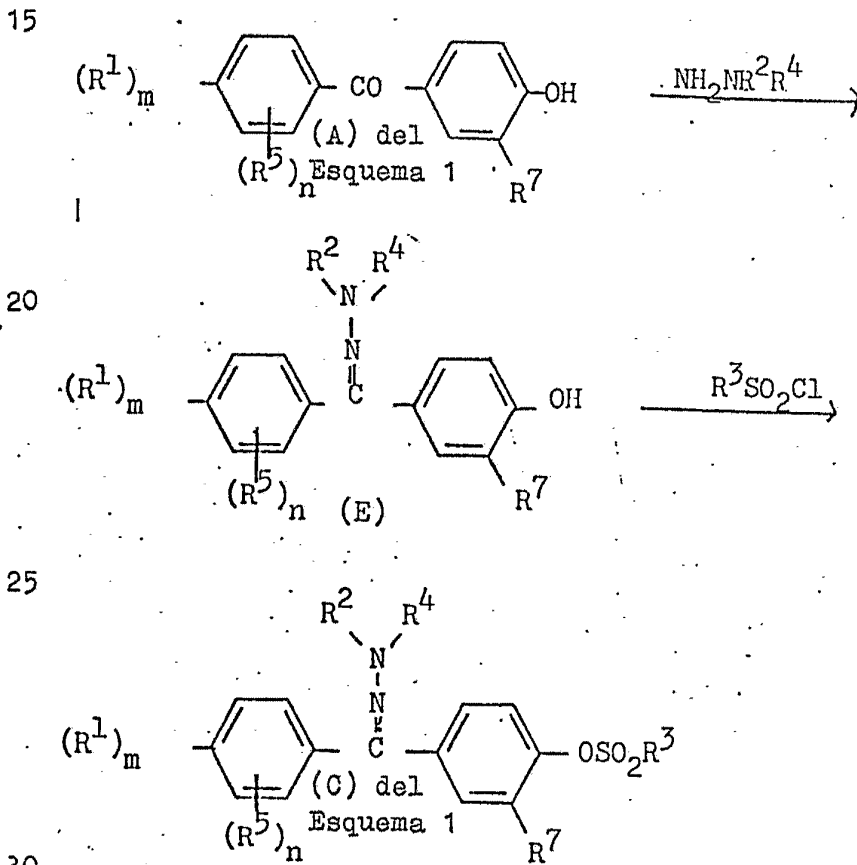
21039

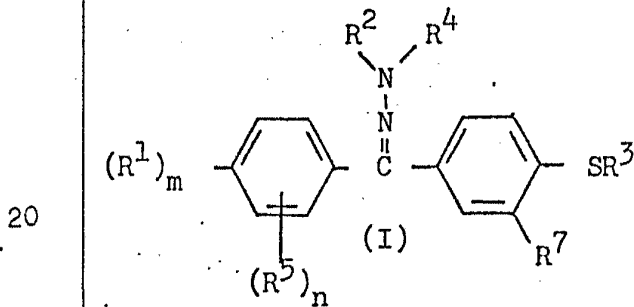
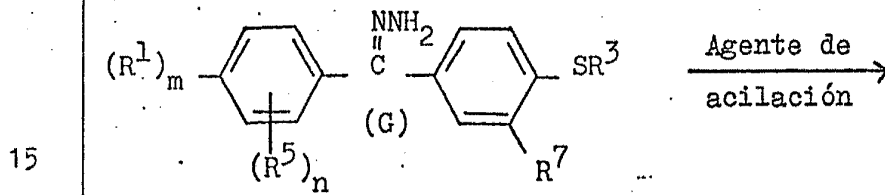
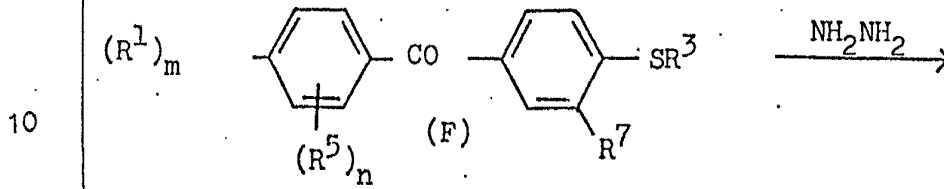
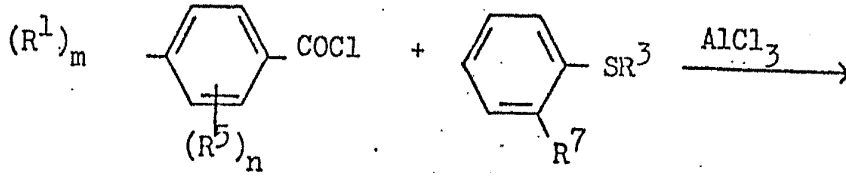
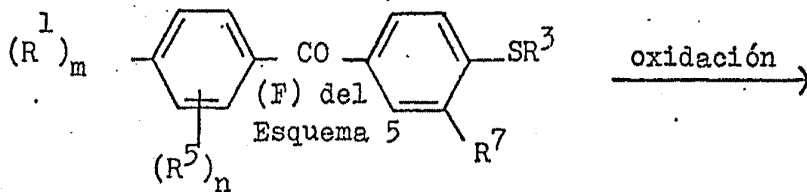
Esquema 2

1 Esquema 3

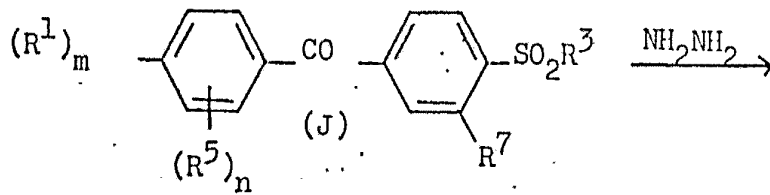


Esquema 4

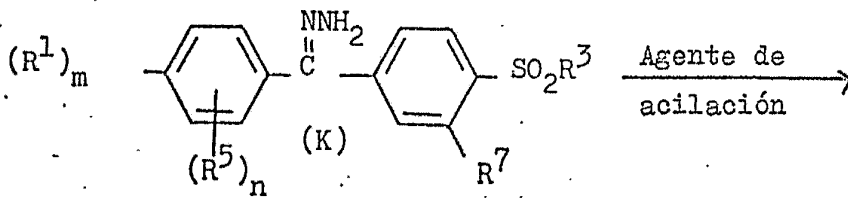


1 Esquema 525 Esquema 6

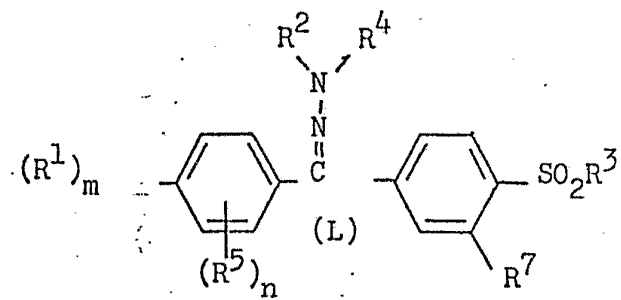
1



5



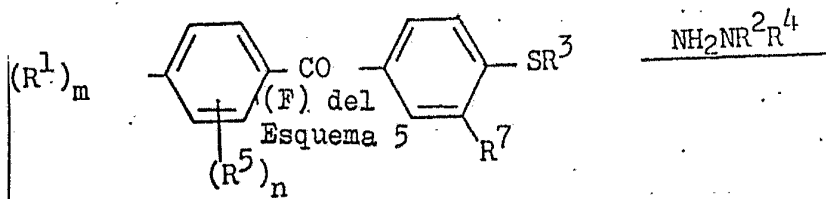
10



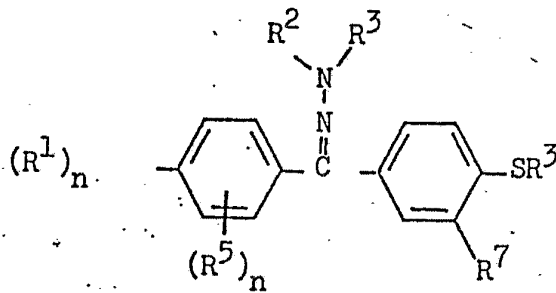
15

Esquema 7

20



25



30

(I) del Esquema 5

1 Por el término "agente de acilación" se incluyen haluros de ácido, anhídridos de ácido, isocianatos e isotiocianatos.

5 Los ejemplos 1 a 6 son ejemplos típicos de preparaciones de acuerdo con estos esquemas.

Las estructuras de todos los compuestos preparados de acuerdo con la invención se confirmaron por análisis infrarrojos.

10 Ejemplo 1

Ilustración del Esquema 1

15 Se hace reaccionar fenol con cloruro de p-clorobenzoilo en una reacción Friedel-Crafts en presencia de cloruro de aluminio para dar 4-cloro-4'-hidroxibenzofenona, 179-181°C (A). A una solución de esto (5 g) en piridina (6 ml) se añadió cloruro de metanosulfonilo (2,5 g), a la temperatura ambiente. Las sustancias reaccionantes se calentaron en un baño de vapor durante 1,5 horas y el producto de reacción líquido se vertió en ácido clorhídrico diluido para dar un sólido que se filtró y se secó al aire. Este sólido se recristalizó en alcohol desnaturalizado industrial para dar 4-cloro-4'-metilsulfoniloxibenzofenona, p.f. 120-121°C (B). Una solución de 9,4 g de este producto y carbazato de etilo (7,8 g) en ácido acético glacial (8 ml) y etanol (200 ml) se calentó a reflujo durante 48 horas y luego se evaporó a sequedad a vacío. El residuo se extrajo con cloruro de metileno (250 ml) y el extracto se lavó con agua, con hidróxido de sodio acuoso (2,5 N) y con agua, y luego se secó y se evaporó a sequedad para dar 4-cloro-4'-metilsulfoniloxibenzofenona-etoxicarbonilhidrazona, p.f. 132,5-

1 -140°C (C).

Ejemplo 2

Ilustración del Esquema 2

5

10

15

A una solución de (B) obtenido en el Ejemplo 1 (9,35 g) en etanol (200 ml) se añadió hidrato de hidrazina (8 ml) seguido por ácido acético glacial (1,5 ml). La mezcla se calentó a reflujo con agitación durante 17 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida para dar un aceite, que se extrajo con cloroformo. El extracto se lavó con agua, con hidróxido de sodio acuoso y con agua, y luego se secó sobre sulfato de magnesio. El disolvente se evaporó a presión reducida para dar un aceite. Al dejarlo en reposo, éste cristalizó para dar 4-cloro-4'-metilsulfoniloxibenzofenona-hidrazona, p.f. 70-110°C (D).

Ejemplo 3

Ilustración del Esquema 3

20

25

Una solución de cloruro de propionilo (2 g) en éter (15 ml) se añadió gota a gota con agitación a una solución de (D) obtenido en el Ejemplo 2 (6,2 g) en piridina (20 ml) a temperatura comprendida entre 0 y 5°C durante 30 minutos. La mezcla se agitó después a la temperatura ambiente durante 1,5 horas y luego se enfrió rápidamente con agua (1 litro) y el sólido se separó por filtración, se lavó con ácido clorhídrico diluido y con agua y se secó a vacío a 60°C durante 1,5 horas para dar 4-cloro-4'-metilsulfoniloxibenzofenona-propionilhidrazona, p.f. 128 a 144°C (C).

30

21039

Ejemplo 4Ilustración del Esquema 4

Una solución de A procedente del Ejemplo 1 (92,8 g), carbazato de etilo (100 g), ácido acético glacial (100 ml) en etanol (1 litro) se calentó a reflujo, con agitación, durante 48 horas. La evaporación del disolvente a presión reducida dió una suspensión, y el sólido se separó de los líquidos por filtración. Este sólido se lavó con un poco de alcohol desnaturalizado industrial frío y luego se secó a vacío a 50°C.

Los líquidos se evaporaron de nuevo a presión reducida y el aceite resultante se extrajo con cloroformo y el extracto se lavó con carbonato de sodio acuoso y después con agua. El extracto se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a presión reducida para dar una segunda cosecha de sólido.

El material sólido combinado se recristalizó en alcohol desnaturalizado industrial para dar 4-cloro-4'-hidroxibenzofenona-etoxicarbonilhidrazona, p.f. 185-187°C (E). A una solución que comprendía (E) (95,55 g) y trietilamina (90 ml) en tetrahidrofurano (700 ml) se añadió gota a gota cloruro de metanosulfonilo (44,7 g) en tetrahidrofurano (25 ml) en el transcurso de 35 minutos. Se formó un precipitado fino con desprendimiento de calor y la mezcla se dejó durante una noche con agitación continua. Se vertió en agua (500 ml) y se extrajo luego con dicloruro de metileno (500 ml). El extracto se lavó con cinco porciones de 500 ml de agua y se secó después con sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida dió un resi-

1 -duo semisólido que se trituro con alcohol desnaturalizado
industrial, se filtró y se lavó con disolvente adicional,
dejando un sólido blanco que se secó a vacío a 75°C durante
3 horas, para dar 4-cloro-4'-metilsulfoniloxibenzofenona-
5 -etoxicarbonilhidrazona, p.f. 132-142°C (C).

Ejemplo 5

Ilustración del Esquema 5

Se hizo reaccionar sulfuro de isopropilfenilo con
10 cloruro de 4-clorobenzoílo en una reacción Friedel-Crafts
en presencia de cloruro de aluminio para dar 4-cloro-4'-iso
propiltiobenzofenona, p.f. 105-107°C (F). A una solución de
(F) (101 g) en etanol (650 ml) se añadió hidrato de hidra-
zina (67,5 ml). La mezcla se calentó a reflujo durante 24
15 horas, después de lo cual se evaporó el disolvente a presión
reducida. Se añadió agua al residuo, que se extrajo con
cloroformo, se lavó con hidróxido de sodio acuoso y luego
con agua. El extracto orgánico se secó con sulfato de magne-
sio y se evaporó a presión reducida para dar 4-cloro-4'-iso
20 propiltiobenzofenona-hidrazona, p.eb. 138-190°C a 0,1 mm
(G). Esta sustancia se trató luego de un modo similar al
descrito en el Ejemplo 3 con cloroformiato de etilo para
dar 4-cloro-4'-isopropiltiobenzofenona-etoxicarbonilhidra-
zona, p.f. 115-135°C (H).

25

Ejemplo 6

Ilustración del Esquema 6

30

Utilizando una reacción Friedel-Crafts como se
describe en el Ejemplo 5, se obtuvo 4-cloro-4'-propiltioben-
zofenona, p.f. 94-95°C (F). Esta sustancia (2,9 g) se disol

21039

1 vió luego en ácido acético glacial y se añadió peróxido de
hidrógeno (3,5 ml de 100 volúmenes). La mezcla se agitó y
se calentó a 60°C durante 5 horas, y se vertió luego en
5 agua. El producto sólido se recogió, se lavó con agua, se
secó y se recristalizó en etanol para dar 4-cloro-4'-propil-
sulfonilbenzofenona, p.f. 140,5-142,5°C (I). Se trató este
producto con hidrato de hidrazina como se describe en el
Ejemplo 5 para dar 4-cloro-4'-propilsulfonilbenzofenona-hi-
drazona, p.f. 110-120°C (J) que se trató después con cloru-
10 ro de propionilo de una manera similar a la descrita en el
Ejemplo 3 para dar 4-cloro-4'-propilsulfonilbenzofenona-pro-
pionilhidrazona, p.f. 155-170°C (K).

Ejemplo 7

15

Ilustración del Esquema 7

Una solución de (F) del Ejemplo 5 (14,52 g) se
trató con carbazato de etilo de una manera similar a la
descrita en el Ejemplo 1 para dar 4-cloro-4-isopropiltioben-
zofenona-etoxicarbonilhidrazona, p.f. 155-135°C.

20

En lo anterior y en los Ejemplos siguientes, los
productos se obtienen generalmente como mezclas de isómeros
geométricos, variando la relación entre los dos isómeros
de producto a producto.

25

Ejemplos 8-22

Los compuestos que se muestran en la Tabla si-
guiente se prepararon por uno de los esquemas dados ante-
riormente de un modo similar al método descrito arriba en
el Ejemplo apropiado.

30

Los datos físicos (punto de fusión en °C, a no

1 ser que se indique otra cosa) se dan en la columna J para el producto final, en la columna K para el material de partida y en la columna L para los compuestos intermedios.

5 Cuando se utiliza el Esquema 3, el material de partida es el producto de un Ejemplo previo.

El material de partida (columna K) es del tipo A cuando se utilizan los Esquemas 1, 2 ó 4, y del tipo F si se utilizan los Esquemas 5 ó 7.

10 El compuesto intermedio (columna L) es del tipo B si se utilizan los Esquemas 1 ó 2, del tipo E si se utiliza el Esquema 4, y del tipo G si se utiliza el Esquema 5.

15 En la columna con encabezamiento A, se da el tipo de agente de acilación o derivado de hidrazina utilizado como sigue:

Agentes de acilación

- 20 M = Haluro de acilo
N = Anhídrido de ácido
N' = Anhídrido acético-fórmico
O = Isocianato de metilo
P = Isocianato de fenilo
Q = Isotiocianato de metilo
MM = Isocianato de p-clorofenilo
25 NN = Isocianato de etilo

Derivados de hidrazina

- 30 S = Carbazato de etilo
T = Carbazato de metilo
U = Semicarbazida

1

V = Carbazato de bencilo

W = N-aminomorfolina

X = Tiosemicarbazida

Y = 4,4-Dimetilsemicarbazida

5

La columna con encabezamiento B identifica el esquema utilizado.

La columna con encabezamiento C identifica el Ejemplo del que se deriva el material de partida.

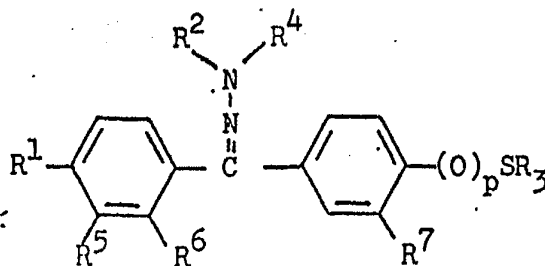
En la Tabla

10

ND = No determinado.

* = Material de partida preparado por reacción del producto del Ejemplo 2 con metilhidrazina para dar 4-cloro-4-metilsulfonyl-oxi-benzofenona-metilhidrazona bruta.

15




20

25

30

1

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
8	Cl	H	H	Pr	3	H	H	-COOEt
9	Br	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
10	F	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
11	Cl	H	H	Et	3	H	H	H
12	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPr
13	Me	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
14	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu
15	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COMe
16	MeO	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
17	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OMe
18	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPh
19	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂
20	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 

5

10

15

20




25

30

21039

	J	K	L	A	B	C
8	112-136	179-181	185-190	S	4	
9	151,5-158	187,5-191	135-136,5	S	1	
10	167,5-169	169,5-171,5	110-111	S	1	
11	99,5-100	179-181	99,5-100		2	
12	138-154			M	3	2
13	117-119	171-173	88,5-91	S	1	
14	115-147			M	3	2
15	148-159			M	3	2
16	120-130	114,5-145,5	146,5-149,5	S	1	
17	144-146,5			M	3	2
18	174-178			M	3	2
19	138-148			M	3	2
20	158-167			M	3	2

1 - TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
21	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOPr
22	Cl	H	H	Me- 	3	H	H	-COOEt
23	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₅ H ₁₁
24	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COSEt
25	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COPr
26	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COBu
27	Cl	H	H	ClCH ₂ -	3	H	H	-COOEt
28	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₈ H ₁₇
29	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₆ H ₁₃
30	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COOPr
31	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -OMe
32	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPr ⁱ
33	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu ^t
34	H	H	H	Me	3	H	H	H
35	H	H	H	Me	3	H	H	-COPr
36	H	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
37	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -OEt

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION


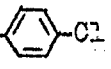


Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	21	127-145		M	3	2
	22	90-115	179-181	S	4	
	23	122-132		M	3	2
	24	156-172		M	3	2
10	25	112-119		M	3	11
	26	105-125		M	3	11
	27	110-130	179-181	S	4	
	28	134-137		M	3	2
	29	118-133		M	3	2
15	30	120-124		M	3	11
	31	159-161		M	3	2
	32	147-149		M	3	2
	33	145-151		M	3	2
	34	74-83	ND		2	
20	35	111-126		M	3	34
	36	95-124		M	3	34
	37	175-178		M	3	2

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	
5	38	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOPr ¹
	39	Cl	H	H	Pr	3	H	H	H
	40	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
10	41	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₇ H ₁₅
	42	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCHClMe
	43	Cl	H	H	Bu	3	H	H	-COOEt
	44	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₅ H ₁₁
15	45	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
	46	Cl	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt
	47	Cl	H	H	Me	3	Cl	H	-COOEt
	48	Br	H	H	Me	3	H	H	H
	49	Cl	H	H	Me	3	Me	H	-COOEt
20	50	Cl	H	H	Cl(CH ₂) ₃	3	H	H	-COOEt
	51	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
	52	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
25	53	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOPh

1 TABLA 1. CONTINUACION




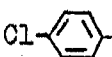
Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	38	150-185		M	3	2
	39	86,5-93	179-181	71-73	S	2
	40	160-173		M	3	2
	41	113-133		M	3	2
10	42	145-147		M	3	2
	43	116-118	179-181	185-190	S	4
	44	115-122		M	3	2
	45	160-173		M	3	2
	46	168-178	158,5-170	85,5-86,5	S	1
15	47	171-181	52,5-53,5	79-80	S	1
	48	110-113	187,5-191	135-136,5		2
	49	131-140	211-211,5	90-91	S	1
	50	109-116	179-181	185-190	S	4
	51	150-161		M	3	2
20	52	173-182		M	3	2
	53	133-153		M	3	2

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	
5	54	Br	H	H	Me	3	H	H	-COPr
	55	Br	H	H	Me	3	H	H	-COBu
	56	Br	H	H	ClCH ₂ -	3	H	H	-COOEt
	57	Cl	Br	H	Me	3	H	H	-COOEt
10	58	Br	H	H	Me	3	H	H	-CO 
	59	Cl	I	H	Me	3	H	H	-COOEt
	60	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC(Me ₂)Pr
	61	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHMe
15	62	Et	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
	63	Br	H	H	Me	3	H	H	-CONH ₂
	64	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOBu
	65	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ CH(Me)Et
20	66	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
	67	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCHCl ₂
	68	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₈ H ₁₇
	69	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO 
25	70	Cl	H	H	Cl 	3	H	H	-COOEt

1 TABLA 1. CONTINUACION








Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	54	154-157,5		M	3	48
	55	140-144		M	3	48
	56	129,5-130,5	187,5-191	200,5-203	S	4
	57	193-194	193-194	89,5-92	S	1
10	58	177-180		M	3	48
	59	164-168	191-192	82-85	S	1
	60	130-140		M	3	2
	61	186-188		O	3	2
	62	142-147	99-100	88-89	S	1
15	63	97-103	187,5-191	135-136,5	U	1
	64	121-125		M	3	2
	65	128-131		M	3	2
	66	139-146		M	3	2
	67	139-141		M	3	2
20	68	95-97		M	3	2
	69	150-162		M	3	2
	70	157-160	179-181	185-190	S	4

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 71	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
72	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
73	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
10 74	OMe	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt
75	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONH ₂
76	SMe	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
77	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
15 78	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₇ H ₁₅
79	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
80	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
20 81	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
82	Me	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt
83	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOEt
84	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu ⁱ
85	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOBu ⁱ
25 86	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₁₁ H ₂₃

1 TABLA 1. CONTINUACION

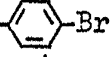


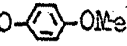
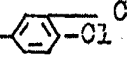
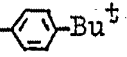



Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	71	180-186		M	3	2
	72	166-169		M	3	2
	73	182-186		M	3	2
	74	184-188	167-168	S	1	
10	75	144-148	179-181	U	1	
	76	114-118	133-134	S	1	
	77	158-174		M	3	2
	78	89-97		M	3	2
	79	166-168		M	3	2
15	80	128-129, 5		M	3	2
	81	156-158		M	3	2
	82	150-165	153-154	S	1	
	83	94-122		M	3	2
	84	115-132		M	3	2
20	85	105-127		M	3	2
	86	102-132		M	3	2

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	
5	87	Cl	H	H	Me	3	F	H	-COOEt
	88	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -Br
	89	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
10	90	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OPh
	91	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
	92	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO-  -OMe
15	93	Cl	H	H	Pr ⁱ	3	H	H	-COOEt
	94	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -Cl
	95	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -Bu ^t
	96	Cl	H	Cl	Me	3	H	H	H
20	97	Cl	H	H	NMe ₂	3	H	H	-COOEt
	98	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -F
	99	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO-  -Me
25	100	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5 87	138-144	173-176,5	85,5-87,5	S	1	
88	173-175			M	3	2
89	150-156			M	3	2
90	143-145			M	3	2
10 91	177-178			M	3	2
92	151-167			M	3	2
93	104-107	179-181	185-190	S	4	
94	185-186,5			M	3	2
95	161,5-164			M	3	2
15 96	aceite	134-135	119-120		2	
97	135-140	179-181	185-190	S	4	
98	174-178			M	3	2
99	167-170			M	3	2
100	157-158			M	3	2

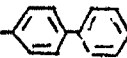

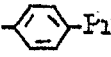
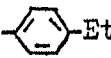

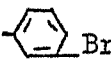
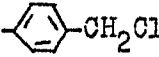

20

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 101	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₉ H ₁₉
102	Cl	H	H	BrCH ₂	3	H	H	-COOEt
103	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO(CH ₂) ₈ CH=CH ₂
10 104	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
105	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₁₂ H ₂₅
106	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CHO
107	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ CH=CH ₂
15 108	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO 
109	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO  -Pr
110	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO  -Et
111	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
20 112	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
113	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO 
114	Cl	Me	H	Me	3	H	H	-COOEt
25 115	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ 

1 TABLA 1. CONTINUACION









Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	101	126-132		M	3	2
	102	138-143	179-181	S	4	
	103	105-115		M	3	2
	104	210-212		M	3	2
10	105	86-100		M	3	2
	106	197-198		N'	3	2
	107	115-121		M	3	2
	108	135-140		M	3	2
	109	148-151,5		M	3	2
15	110	176-178		M	3	2
	111	132-134		M	3	2
	112	165-168		M	3	2
	113	139-144,5		M	3	2
	114	135-140	154-156	S	1	
20	115	133-136		M	3	2

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 116	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
117	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OEt
118	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₃ F ₇
10 119	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -SMe
120	Me	Me	H	Me	3	H	H	-COOEt
121	Cl	H	H	Et ₂ N	3	H	H	-COOEt
122	Cl	H	H	Bu ⁱ	3	H	H	-COOEt
123	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ Cl
15 124	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -CF ₃
125	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO-  -Br
126	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
20 127	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO- 
128	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH=CHPh
129	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
25 130	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO-  -Cl

1 TABLA 1. CONTINUACION

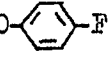
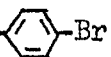
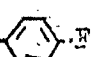


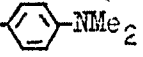
Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	116	196-197		M	3	2
	117	147-149		M	3	2
	118	103-106		M	3	2
	119	172-174		M	3	2
10	120	133-137		M	3	2
	121	127-142	179-181	S	4	
	122	108-113	179-181	S	4	
	123	124-126		M	3	2
	124	152-155		M	3	2
15	125	144-150		M	3	2
	126	168-169		M	3	2
	127	104-106		M	3	2
	128	178-181		M	3	2
	129	184-187,5		M	3	2
20	130	134,5-141		M	3	2

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 131	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ O- 
132	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ - 
133	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ - 
10 134	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH=CH- 
135	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ O- 
136	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OBu
137	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH=CHCH ₃
15 138	Cl	H	H	CH ₃ CH=CH	3	H	H	-COOEt
139	Cl	H	H	Bu ^s	3	H	H	-COOEt
140	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 
141	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ C≡CH
20 142	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOMe
143	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COMe
144	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COEt
145	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COOMe
146	Cl	H	H	Bu ⁱ	0	H	H	-COEt

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION


Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	131	115-128		M	3	2
	132	150-160		M	3	2
	133	162-163		M	3	2
	134	196-198		M	3	2
10	135	172-176		M	3	2
	136	110-113		M	3	2
	137	149-161		M	3	2
	138	154-158,5	179-181	S	4	
	139	89-92	179-181	S	4	
15	140	216-219			3	2
	141	90-121			3	2
	142	149,5-154,5	179-181	T	4	
	143	117-127	94-95	N	5	
	144	90-110	94-95	N	5	
20	145	151-153	103-105	T	7	
	146	129-131	81-83	N	5	

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 147	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COOEt
148	Cl	H	Cl	Pr	0	H	H	-COMe
149	Cl	H	H	Ph	3	H	H	-COOEt
150	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COOEt
10 151	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COEt
152	Cl	H	H	Bu ^s	0	H	H	-COPr
153	Cl	H	H	Me	0	H	H	-COOEt
154	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COCH ₂ CH ₂ Cl
155	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COCH ₂ Cl
15 156	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-CHO
157	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr ⁱ
158	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COBu
159	Cl	H	H	Pr	0	H	H	-COBu ^t
160	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COC ₅ H ₁₁
20 161	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCHClCH ₃
162	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ OMe
163	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO-  -OMe
164	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ CHCl

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION


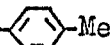
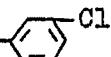
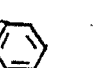
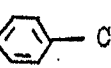
Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	147	118-126	98-100	S	7	
	148	138-140	p.eb.180-2/0,07	aceite	N	5
	149	130-133	179-181	185-190	S	4
	150	113-127	179-181	185-190	S	4
10	151	89-108	98-100	aceite	M	5
	152	105-113	aceite	aceite	M	5
	153	95-124	132-133,5		S	7
	154	113-120	94-95	81-83	M	5
	155	113-120	94-95	81-83	M	5
15	156	139-145	94-95	81-83	N'	5
	157	82-114	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	158	123-125	94-95	81-83	M	5
	159	97-102	94-95	81-83	M	5
	160	115-132	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
20	161	128-131	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	162	97-103	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	163	100-120	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	164	110-120	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5

25

30

21039

1 - TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	
5	165	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COOEt
	166	Cl	H	H	Pr	O	H	H	-COOMe
	167	Cl	H	H	Pr	O	H	H	-COPr
	168	Cl	H	H	Bu ⁱ	O	H	H	-COPr
10	169	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COEt
	170	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ OPh
	171	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COMe
	172	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COPr
	173	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COBu
15	174	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CHO
	175	Cl	H	H	Pr	O	H	H	-COPr ⁱ
	176	Cl	H	H	Pr	O	H	H	-CO  Cl
	177	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO  Me
20	178	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COC ₈ H ₁₇
	179	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO  Cl
	180	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO  Cl
25	181	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COC ₆ H ₁₃
	182	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO  Cl

1 TABLA 1. CONTINUACION



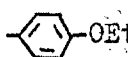
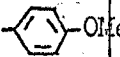
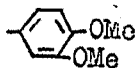

Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	165	115-135	103-105	S	7	
	166	120-141	94-95	T	7	
	167	128,5-134	94-95	M	5	
	168	135-137	81-83	M	5	
10	169	138-140	103-105	p.eb.188-90/0,1	N	5
	170	112-125	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	171	146-149	103-105	p.eb.188-90/0,1	N	5
	172	146-147	103-105	p.eb.188-90/0,1	N	5
	173	137-139	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
15	174	145-162	103-105	p.eb.188-90/0,1	N	5
	175	87-127	94-95	M	5	
	176	90-140	94-95	M	5	
	177	132-147	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	178	88-91	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
20	179	120-123	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	180	126-143	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	181	111-122	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5
	182	130-144	103-105	p.eb.188-90/0,1	M	5

25

30

21039

1 - TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
5 183	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO 
184	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCHCl ₂
185	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO 
10 186	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COPh
187	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO 
188	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ O 
15 189	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ OEt
190	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH(Me)OPh
191	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO 
20 192	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COOPr
193	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COSEt
194	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COPr ⁱ
195	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ OPr
196	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-CO 
25 197	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ OBu
198	Cl	H	H	Pr ⁱ	O	H	H	-COCH ₂ CH ₂ OEt

1 TABLA 1. CONTINUACION





Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	183	138-143	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	184	121-126	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	185	125-135	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	186	120-129	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
10	187	90-120	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	188	110-123	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	189	98-123	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	190	124-125	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	191	139-141	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
15	192	100-105	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	193	121-125	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	194	132-135	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	195	120-127	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	196	100-130	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
20	197	98-102	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	198	99-102	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	
5	199	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH=CMe ₂
	200	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂
	201	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr
10	202	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO 
	203	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ OEt
	204	Br	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ OMe
	205	Me	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr
	206	Me	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr ⁱ
15	207	MeO	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr
	208	Cl	H	H	Bu ⁱ	0	H	H	-COPr
	209	Cl	H	H	Bu ⁱ	0	H	H	-COBu
	210	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COOCH ₂ - 
20	211	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ -  -COCH ₂ - 
	212	juntos = benzo		H	Me	3	H	H	-COOEt
	213	Cl	H	H	Me	3	H	H	juntos = N'N'-3-oxapentametileno
25	214	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CSNH ₂
	215	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONMe ₂

1 TABLA 1. CONTINUACION


Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
5	199	115-120	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	200	123-128	103-105	p.eb. 188-90/0,1	M	5
	201	106-125	98-100	aceite	M	5
	202	144-146	98-100	aceite	M	5
10	203	102-106	98-100	aceite	M	5
	204	95-108	98-100	aceite	M	5
	205	93-101	79-83	p.eb. 180-84/0,1	M	5
	206	114-118	79-83	p.eb. 180-84/0,1	M	5
	207	90-110	69-71	aceite	M	5
15	208	141-144	81-83	aceite	M	5
	209	122-127	81-83	aceite	M	5
	210	120-135	103-105		V	7
	211	147-147,5			M	3 2
	212	resina	ND	142-3	S	4
20	213	130-138	179-181	185-190	W	4
	214	152-154	179-181	185-190	X	4
	215	152-162	179-181	185-190	Y	4

25

30

21039

1 TABLA 1. CONTINUACION

Ejemplo Nº	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴
216	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHPh
217	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CSNHCH ₃
218	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-  -Cl
219	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHEt
220	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-COPr
221	CF ₃	H	H	Me	3	H	H	-COOEt
222	CF ₃	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOEt

Ejemplo Nº	J	K	L	A	B	C
216	175-180			P	3	2
217	218-222			R	3	2
218	208-213			MM	3	2
219	155-177			MN	3	2
220	113-175			M	3	*
221				S	1	
222				S	1	

25 Ejemplo 223

El producto del Ejemplo 4 se separó en sus isómeros geométricos por cromatografía en fase líquida a alta presión. El isómero E tenía un p.f. de 160-161°C, y el isó-

1 -mero Z tenía un p.f. de 152-156°C.

Ejemplo 224

5 Este Ejemplo ilustra la actividad de los compues-
tos de la invención contra las larvas de la polilla de la
colza (Plutella maculipennis).

10 Se pusieron 10 larvas en un tubo junto con 6,5
cm² de col que se había sumergido en la solución de ensayo
y dejado secar. Después de 24 horas se añadió col sin tra-
tar como alimento, y al cabo de 24 horas más se efectuó
una evaluación de la mortalidad de las larvas.

15 Se realizaron dos repeticiones para cada compues-
to de ensayo y se emplearon soluciones de ensayo de concen-
traciones variables, a fin de que pudiera calcularse un
valor de dosis letal al 50%.

Los compuestos de los Ejemplos 1 a 223 tenían
una dosis letal al 50% menor que 5000 partes por millón.

Ejemplo 225

20 Se formularon los tipos siguientes de concentra-
dos, como se indica abajo:

Concentrado Dispersable en Agua

25	Producto del Ejemplo 4	15,0% peso/volumen
	Ethylan BV ¹	15,0% peso/volumen
	Ethylan C40 AH ²	15,0% peso/volumen
	Ciclohexanona	30,0% peso/volumen
	N-metilpirrolidona	31,0% peso/volumen

Acuoso, Capaz de Fluir

30	Producto del Ejemplo 4	33,0% peso/volumen
----	------------------------	--------------------

1	Dyapol PT ³	5,0% peso/volumen
	Monolan PB ⁴	0,25% peso/volumen
	Antiespumante M30 ⁵	0,5% peso/volumen
	Rhodopol, gel al 2%	0,1% peso/volumen
5	Agua, hasta	100,0% volumen

Suspensión Oleosa

	Producto del Ejemplo 4	33,0% peso/volumen
	Dyapol PT ³	1,0% peso/volumen
10	Ethylan ENTX ⁷	15,0% peso/volumen
	Antiespumante 411 ⁸	0,5% peso/volumen
	Parafina líquida ligera, hasta	100,0% volumen

Polvo Dispersable

15	Producto del Ejemplo 4	50,0% peso/volumen
	Dyapol PT ³	10,0% peso/volumen
	Aerosol OT-B ⁹	0,5% peso/volumen
	Sílice precipitada	10,0% peso/volumen
	Polyviol M13/140 ¹⁰	2,0% peso/volumen
20	Caolín	27,5% peso/volumen

1 - Un etoxilato de nonilfenol.

2 - AH es un aceite de ricino etoxilado.

3 - Sal de sodio de un producto de condensación ácido cresol-sulfónico/formaldehído.

25 4 - Copolímero óxido de etileno/óxido de propileno.

5 - Una emulsión basada en silicona.

6 - Un polisacárido de peso molecular alto.

7 - Etoxilato de alcoholfenol.

30

8 - Una emulsión basada en silicona.

1 9 - Ester dioctílico del ácido sodio-sulfosuccí-
 nico.

 10 - Un grado de poli(alcohol vinílico).

 Si R^2 ó R^4 en la Fórmula I, es un grupo carbamoí-
5 lo o tiocarbamoílo, el grupo puede ser de la fórmula
 $-CXNR^{10}R^{11}$, donde R^{10} y R^{11} son iguales o diferentes y son
 hidrógeno, alcohol o opcionalmente sustituido o fenilo opcio-
 nalmente sustituido, o junto con el nitrógeno al que están
10 unidos aquéllos forman un anillo de 5 ó 7 miembros que pue-
 de contener opcionalmente uno o más heteroátomos. Grupos
 adecuados alcohol o fenilo opcionalmente sustituidos o
 grupos heterocíclicos se enumeran arriba en la descripción
 de, por ejemplo, R^2 , R^4 y R^8 .

15

20

25

30

21039

1

REIVINDICACIONES

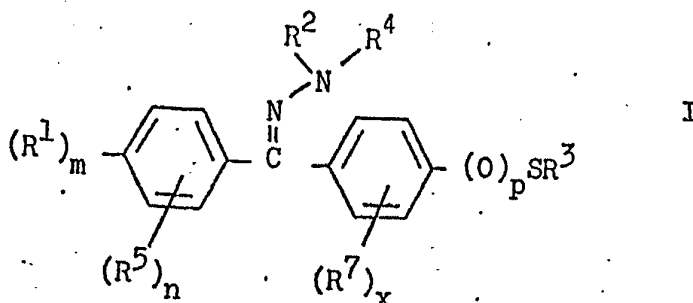
5

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.- Un procedimiento para preparar compuestos pesticidas de hidrazona de fórmula I

15



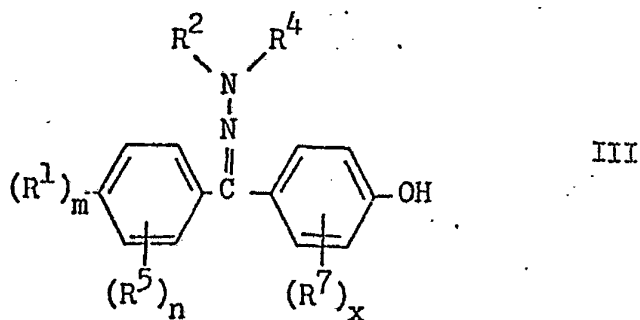
20

en la que m es 0 y n es 0 ó m es 1 y n es 0 ó 1; p es 3, x es 0 ó 1; R¹, R⁵ y R⁷ son halógeno, alcoholo, haloalcoholo, o alcoxi, o bien R¹ y un grupo R⁵ adyacente junto con el benceno al que están unidos forman un grupo naftilo; R² y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholo, acilo, un grupo éster o tioéster, carbamilo opcionalmente sustituido o tiocarbamilo opcionalmente sustituido, o R² y R⁴ junto con el nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos; R³ es alcoholo, alquenoilo, N,N-dialcoholamino, opcionalmente sustituidos, o fenilo opcio

25

30

1 nalmente sustituido con alcoholo o halógeno; procedimiento
que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula III



10 en la que R^2 y R^4 no son ambos hidrógeno, con un compuesto
de fórmula ESO_2Y , en la que Y es halógeno, preferiblemente
cloro.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que el grupo éster o tioéster es de fórmula
la R^8XCO- , donde X es oxígeno o azufre y R^8 es alcoholo op-
cionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido,
cicloalcoholo, arilo o heteroarilo, el grupo acilo es de
20 fórmula R^9CO , donde R^9 es hidrógeno ó R^8 , y el grupo car-
bamilo o tiocarbamilo son de fórmula $-C(=NR^{10})R^{11}$, donde
 R^{10} y R^{11} son iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholo
opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente susti-
tuido, o junto con el nitrógeno al que están unidos aqué-
llos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener
25 opcionalmente uno o más heteroátomos.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª ó 2ª, en el que m es 1 y n es 0, y x es 0.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que R^1 es cloro.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de

1 las reivindicaciones 1^a a 4^a, en el que p es 3.

5 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, en el que p = 3, x = 0, R² es hidrógeno, R¹ y R⁵ son halo, R⁴ es hidrógeno, acilo o alcoxycarbonilo y R³ es alcoholilo, fenilo opcionalmente sustituido ó bencilo opcionalmente sustituido.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, en el que R³ es alcoholilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido con halógeno.

10 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7^a, en el que R³ es metilo o trifluorometilo.

9^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R² es hidrógeno y R⁴ no es hidrógeno.

15 10^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9^a, en el que R⁴ es de fórmula R⁸(O)_qCC, donde q es 0 ó 1, R⁸ es alcoholilo C₁₋₁₂, opcionalmente sustituido con alcoxi C₁₋₄, cicloalcoholilo C₃₋₇, halógeno, fenoxi o fenoxi sustituido; cicloalcoholilo C₃₋₇; alquenilo C₂₋₁₂, opcionalmente sustituido con fenilo o fenilo sustituido; alquinilo C₂₋₆, o fenilo opcionalmente sustituido, donde cualquier grupo fenilo sustituido está sustituido con alcoholilo C₁₋₄, haloalcoholilo C₁₋₄, nitro, alcoxi C₁₋₄, alcoholitio C₁₋₄, dialcoholilamino C₁₋₄, fenilo o halógeno; y cuando q es 0, R⁸ es también hidrógeno.

20

25

11^a.- Un procedimiento para preparar compuestos pesticidas de hidrazona.

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

1

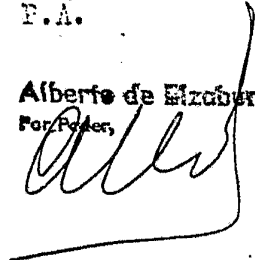
Esta Memoria consta de CINCUENTA Y NUEVE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN 1979

F.A.

Alberto de Elizaburu

For. P. 1000



5

10

15

20

25

30

19069