

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case D.11887.

229526

28



MEMORIA DESCRIPTIVA

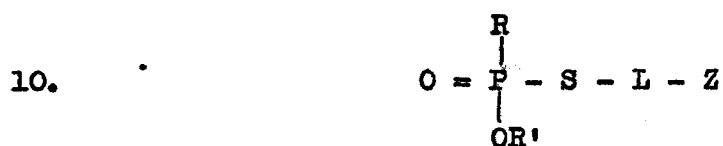
sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos pesticidas"

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED entidad inglesa,
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de nuevos pesticidas y se refiere más especialmente a compuestos pesticidas que son nuevos ésteres básicos ^{de ácidos} alquilo fosfónicos y sales de los mismos.

Según la presente invención se establecen los citados nuevos compuestos pesticidas que son ésteres básicos de la fórmula





en la que R y R' representan radicales alquílicos similares o diferentes, L representa un radical hidrocarbónico alifático saturado de cadena recta o ramificada y Z representa un radical amino heterocíclico o alifático secundario

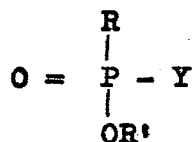
5. unido a L a través del átomo amino nitrógeno y sus sales.

Aquellos ésteres en los que los radicales R, R', L y Z contienen cada uno, no más de 6 átomos de carbono, y sus sales forman una clase preferente de compuestos y en esta clase, aquellos ésteres en los que los radicales

10. R, R', L y Z contienen un total combinado de no más de 18 átomos de carbono, y sus sales, forman una sub-clase especial preferente.

Según otra característica de la presente invención se establece un procedimiento para la obtención de dichos nuevos ésteres básicos que comprende la reacción de un compuesto de la fórmula

15.



20. en la que R y R' tienen el significado anteriormente indicado y en la que Y representa un átomo de halógeno con un compuesto de la fórmula



25. en la que L y Z tienen el mismo significado que anteriormente, en presencia de un agente absorbente del ácido o con un derivado metálico del mismo.

El expresado procedimiento puede llevarse a cabo convenientemente en un medio disolvente inerte, por ejemplo, en benceno o tolueno.

30. Un agente absorbente del ácido, apropiado, puede

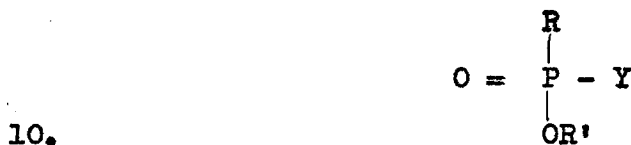
28 JUN. 1959



ser, por ejemplo, una base orgánica, por ejemplo una base orgánica terciaria por ejemplo trietilamina o puede ser un carbonato metálico alcalino, por ejemplo, carbonato sódico.

- 5. El expresado derivado metálico puede ser por ejemplo un derivado metálico alcalino por ejemplo un derivado de sodio por ejemplo, el derivado sódico de β -dietilaminoetanotiol.

Los compuestos de la fórmula



en la que R, R' é Y tienen el significado citado anteriormente y los cuales se utilizan como materias de partida, pueden obtenerse mediante reacción del correspondiente compuesto de la fórmula



en la que R y R' tienen el significado anteriormente citado, y fosgeno preferentemente a una temperatura de unos 30-40° C.

- 20. Los expresados nuevos ésteres básicos pueden convertirse en sus sales mediante reacción, convenientemente en un medio disolvente, por ejemplo, éter, acetona o acetato etílico, con el ácido apropiado, que puede ser por ejemplo ácido oxálico, ácido tolueno-p-sulfónico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico.

- 25. Se ha descubierto que los mencionados nuevos ésteres básicos y sus sales poseen propiedades pesticidas muy útiles, particularmente contra insectos y la plaga del gorgojo de las plantas. Así, por ejemplo, se ha comprobado que el tolueno-p-sulfonato de S- β -dietilaminoetilo-etilofosfonotiolato de O-etilo, destruye la araña roja (Tetranychus telarius) de las habas
- 30. francesas cuando se aplica a ellas en una solución acuosa en la proporción de 4 partes por millón en peso.

229526

28 JUN



Además, estos compuestos poseen propiedades sistemáticas y su aplicación en la planta facilita el que pueda combatirse fácilmente los insectos y la plaga del gorgojo de las plantas. Así, por ejemplo, cuando se

5. aplica una solución acuosa de tolueno p-sulfonato de S- β -dietilaminoetilfosfonotiolato de O-3-etilo a la tierra donde crecen las plantas de habas de Francia infectadas con larvas de gorgojos o arañas rojas, Tetranychus telarius, las larvas de arañas rojas mueren.

10. Según una característica de la presente invención se obtienen unos compuestos pesticidas que contienen por lo menos uno de dichos nuevos ésteres básicos o sus sales como ingrediente pesticida activo.

15. Las citadas composiciones pesticidas pueden contener también, por ejemplo, un soporte y, si se desea, un agente auxiliar y/o un agente nutritivo de la planta.

20. Los mencionados compuestos pesticidas pueden tener una forma adecuada para su aplicación directa o pueden presentar una forma concentrada apropiada para ser aplicada después de su dilución. Aun cuando, como se verá con más claridad, mas adelante, los compuestos más sencillos de esta característica de la invención consisten solamente en soluciones acuosas muy diluidas de las sales de los nuevos ésteres básicos y es de suponer que tales soluciones
25. o sus modificaciones hallarán amplia aplicación, sin embargo, se incluyen en la presente invención compuestos que contienen otros soportes que no sean agua, compuestos que contienen agentes auxiliares y compuestos que contienen agentes nutritivos de las plantas así como compuestos que
30. contienen dos o más de estos ingredientes además de



las expresadas sales de los nuevos ésteres básicos. Soportes, agentes auxiliares y agentes nutritivos de las plantas que comprenden categorías completamente independientes, como sustancias pueden emplearse, los cuales actúan en dos de estas categorías.

5.

Los soportes pueden ser líquidos o sólidos. Como soportes líquidos pueden emplearse particularmente en unión de las citadas sales, agua, como ya se ha indicado anteriormente, y disolventes orgánicos no fitocídicos.

10.

Estos líquidos pueden emplearse tanto para compuestos para aplicación directa como para compuestos en forma concentrada apropiados para utilizarlos después de ser diluidos. Los soportes sólidos incluyen diluyentes pulverulentos inertes, por ejemplo, talco, kieselguhr, bentonita y otras arcillas coloidales y greda en polvo. Estos

15.

soportes se utilizan casi completamente para obtener preparaciones pulverulentas para su aplicación directa. Para preparaciones concentradas sólidas pueden emplearse otros soportes sólidos y más particularmente compuestos

20.

orgánicos e inorgánicos acuosolubles; a estos últimos, puede incorporarse el ingrediente pesticida activo para dar una especie de tableta o bloc o una preparación granular no higroscópica de libre fluidez. Los sólidos que tienen propiedades auxiliares o nutritivas para las

25.

plantas, pueden, en casos apropiados, emplearse como soportes.

Como agentes auxiliares se quieren dar a entender otras sustancias que no sean soportes que ayuden a la preparación y manipulación de los compuestos

30.

o en su aplicación o que aumenten su eficacia. Tales agentes



- auxiliares comprenden una variedad de substancias, pues, en la preparación de compuestos pulverulentos, agentes de aglutinación o trabazón del polvo, tales como el aceite de husos / glicerol y grasa de lana, pueden emplearse. Agentes de humectación, rociadores y dispersadores tales como
5. productos de condensación^{de}/óxido de etileno con alquilo-fenoles, por ejemplo, octilocresol y con alcoholes de larga cadena por ejemplo alcohol cetílico y alcohol estearílico, sulfonatos dinaftilometano metálico alcalinos,
10. por ejemplo disulfonato dinaftilometano sódico y sales metálicas alcalinas de alcoholes grasos sulfatados, por ejemplo, sulfato laurílico sódico y substancias adaptadas para provocar la adhesión o denominadas agentes adherentes, tales como goma y resina, pueden utilizarse
15. especialmente en preparaciones líquidas. Agentes para la nutrición de las plantas, por ejemplo, agentes de nutrición que se aplican directamente a las hojas u otras partes superiores de crecimiento de plantas como distintivo de los fertilizantes que se aplican indirectamente a la
20. planta a través del suelo (y los cuales se utilizan más cada día) incluyen tales substancias como la urea y el sulfato magnésico.

- Los agentes de nutrición de las plantas, se pueden incorporar en los compuestos de la invención y
25. los productos resultantes pueden aplicarse a las plantas y de este modo con una sola aplicación pueden obtenerse resultados que de otra manera hubiesen necesitado dos aplicaciones. Además, ciertos agentes nutritivos de plantas pueden, en algunas preparaciones desempeñar el papel
30. de soporte. Así, pues, pueden obtenerse preparaciones sólidas



compuestas de urea y por lo menos una de estas nuevas sales que pueden disolverse en agua para dar soluciones que pueden aplicarse como combinaciones nutritivas-pesticidas, lavados y rociados.

5. Al dar ejemplos de soportes específicos, agentes auxiliares y agentes de nutrición de las plantas y tipos específicos de los mismos, así como modos específicos de su incorporación, solo se hace como medio de ilustración, pero en modo alguno confinando la invención a uno o

10. todos ellos.

En la mayoría de los casos, las fórmulas acuosas no solamente son las más eficaces en acción, sino también en la mayor facilidad de su aplicación y lo más sencillas en su preparación. Además, las preparaciones acuosas

15. pueden casi en todos los casos ser soluciones acuosas, que es todo cuanto se necesita para obtener una acción eficaz contra ciertas plagas de las plantas e insectos.

La invención vá ilustrada, pero no limitada, en los Ejemplos siguientes, en los cuales las partes están tomadas en peso.

20.

EJEMPLO 1 -

2.3 partes de sodio en polvo se pusieron en suspensión en 78 partes de tolueno seco y a la mezcla se añadieron 14.63 partes de β -dietilaminoetanol.

25.

La mezcla se calentó después a 50-60° C. y así se mantuvo hasta que todo el sodio desapareció. Después se refrigeró y se mezcló en una atmósfera de nitrógeno con 15.65 partes de etilfosfonoclorhidrato etílico y la mezcla se calentó a 105-110° C., durante 4 horas. Se refrigeró después y se añadieron 100 partes de agua. La capa de tolueno se

30.

28 JUN



separó y se secó sobre sulfato sódico anhidro y después se destiló fraccionalmente. Se obtuvo etilofosfonotiolato O-etil S - β -dietilaminoetilo, como un aceite de punto de ebullición 99° C./0.5 mm.

- 5. El etilofosfonoclorhidrato etílico empleado como material de partida puede prepararse haciendo pasar fosgeno en 66.4 partes de etilofosfonato dietílico a 35° C., con agitación, durante 4 $\frac{1}{2}$ horas. La mezcla de reacción se destiló después y se obtuvo el etilofosfonoclorhidrato-etílico, punto de ebullición 72-74° C. 11 mm.

EJEMPLO 2 -

- 15. 1 parte de hidrato de ácido oxálico se disolvió en 7.9 partes de acetona y a la mezcla se añadieron 2 partes de etilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dietilamino-etilo, obtenido según se ha descrito en el ejemplo 1. La mezcla se refrigera después y se filtra y el residuo sólido se lava y se seca. Este consiste en oxalato ácido de O-etil-S- β -dietilamino-etilo-etilofosfonotiolato, punto de fusión 88-89° C.

20. EJEMPLO 3 -

- 25. 1.36 partes de ácido anhidro tolueno-p-sulfónico, se disuelven en 57.6 partes de éter seco y a la solución se añade una solución de 2 partes de etilofosfonotiolato de O-etil-S- β -dietilaminoetilo (obtenido según se describe en el Ejemplo 1), en 7.2 partes de éter. La mezcla se refrigera y se filtra. El residuo sólido se lava y se seca y consiste en tolueno-p-sulfonato de S- β -dietilamino-etilo-etilofosfonotiolato de O-etilo, punto de fusión 96-97° C.

30. EJEMPLO 4 -

16 partes de β -dietilaminoetanotiol se añadie-



- ron a una mezcla de 2.53 partes de sodio y 76 partes de tolueno seco y la mezcla se agitó y se calentó a reflujo hasta que reaccionó todo el sodio. Después se refrigeró y se añadieron 17.3 partes de etilo N-propilofosfonoclorhidrato (punto de ebullición 80-84° C./12 mm., preparado por el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1) en 15 partes de tolueno seco, durante 30 minutos, a una temperatura de 25-30° C. La mezcla se agitó durante dos horas, a 15-20° C. y después se calentó a 50° C. durante 60 minutos.
5. La mezcla de reacción se refrigeró, se lavó tres veces con 50 partes de agua cada vez y la solución de tolueno se secó sobre sulfato magnésico anhidro. El disolvente se destiló a presión reducida y el residuo se destiló en vacío elevado y luego se obtuvo n-propilofosfonotiolato-O-etilo de S- β -dietilaminoetilo, como un aceite con punto de ebullición de 100-102° C./0,015 mm. Añadiendo 3.2 partes de este aceite a 2.6 partes de monohidrato ácido tolueno-p-sulfónico en 23 partes de acetato etílico, se obtiene el tolueno-p-sulfonato n-propilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dietilaminoetilo, como un sólido cristalino, punto de fusión 111-114° C.
10. 15. 20.

EJEMPLO 5 -

- 14.5 partes de β -dietilamino-etano-tiol se añadieron a una mezcla de 2.4 partes de sodio y 70 partes de tolueno seco y la mezcla se agitó después y se calentó a reflujo hasta que reaccionó todo el sólido. Después se refrigeró y 17.4 partes de etilo-isopropilofosfoclorhidrato (punto de ebullición 76-80° C./10 mm. preparado por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1) en 15 partes de tolueno seco, se añadieron durante 30 minutos a una
25. 30.

28 JUN 1956

- 10 -

229526



temperatura de 25-30° C. La mezcla se agitó durante una hora a 15-20° C., y después se calentó a 50° C. durante una hora. Se refrigeró la mezcla de reacción, se lavó tres veces con 50 partes de agua cada vez y la solución de tolueno se secó sobre sulfato magnésico anhidro. El disolvente se destiló a presión reducida y el residuo se destiló en vacío elevado y así se obtuvo isopropilofosfonotiolato O-etilo-S-β-dietilaminoetilo, como un aceite, punto de ebullición 82-84° C./0.0007 mm.

5. 10.65 partes de este aceite se añadieron a una solución refrigerada de 7.5 partes de monohidrato ácido tolueno-p-sulfónico, en 68 partes de acetato de etilo. La mezcla se filtró y el residuo sólido se lavó con una mezcla de 50/50 de acetato de etilo y éter y así se obtuvo el isopropilofosfonotiolato de tolueno-p-sulfonato de S-β-dietilamino-etilo O-etilo, como un sólido cristalino, punto de fusión 116-118° C.

EJEMPLO 6 -

20. Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, excepto que las 17.4 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazan por una proporción equivalente de etilo-n-butilofosfonoclorhidrato (punto de ebullición 106° C./15 mm. preparado por el procedimiento según se describe en el Ejemplo 1) y se obtiene de un modo similar n-butilofosfonotiolato de O-etilo-S-β-dietilamino-etilo, como un aceite, punto de ebullición 93-96° C./0.0025 mm.

25. 10.65 partes de este aceite se añadieron a una solución refrigerada de 7.5 partes de monohidrato ácido tolueno-p-sulfónico en 68 partes de acetato de etilo. La mezcla se filtró y el residuo sólido se lavó con una

30.



mezcla 50/50 de acetato de etilo y éter y así se obtuvo tolueno-p-sulfonato de S- β -dietilaminoetilo n-butilo-fosfonotiolato de O-etilo, como un sólido cristalino, punto de fusión 108-110° C.

5. EJEMPLO 7 -

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 5, excepto que las 174 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazaron por una proporción equivalente de etilo-n-exilofosfonoclorhidrato (punto de ebullición 120-122° C./10 mm preparado por el procedimiento según se describe en el Ejemplo 1) y después se obtuvo, de modo similar el n-exilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dietilaminoetilo como un aceite, punto de ebullición 118° C./0.003 mm.

10.

15.

10.65 partes de este aceite se añadieron a una solución refrigerada de 7.5 partes de monohidrato ácido tolueno-p-sulfónico, en 68 partes de acetato etílico. La mezcla se filtró y el residuo sólido se lavó en una mezcla 50/50 de acetato etílico y éter y así se obtuvo

20.

el tolueno-p-sulfonato S- β -dietilaminoetilo-n-exilofosfonotiolato de O-etilo como un sólido cristalino, con punto de fusión 65-67° C.

25.

Añadiendo este aceite a una solución de hidrato de oxalato ácido en acetona da oxalato hidrogenado de n-exilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dietilaminoetilo, como un sólido cristalino, con punto de fusión 85-88° C.

EJEMPLO 8 -

Se repite el procedimiento según se describe en el ejemplo 5, excepto que las 14.5 partes de β -dietilaminoetanotiol se reemplazan por una proporción equivalente de

30.



5. β -N-piperidil-etanotiol y las 17.4 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazan por una proporción equivalente de etilo-etilofosfonoclorhidrato. La mezcla de reacción se agita durante solo 30 minutos a 15-20° C. y se calienta solo 30 minutos a 50° C y la mezcla de reacción refrigerada se lava 3 veces con 29 partes de una solución de cloruro sódico acuoso al 25% cada vez, en lugar de lavarla con 50 partes de agua cada vez. Se obtiene así el etilofosfonotiolato S- β -N-piperidil-etilo-O-etilo, como un aceite con punto de ebullición 110-112°C./0.006 mm.

10. Añadiendo 2.65 partes de este aceite a una solución de 1.26 partes de di-hidrato de ácido oxálico en 13.6 partes de acetona, se obtiene el oxalato de hidrógeno S- β -N-pieridil-etilo-etilofosfonotiolato de O-etilo, como un sólido cristalino con punto de fusión 129-131°.

EJEMPLO 9 -

20. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 5 excepto que las 14.5 partes de β -dietilamino-etanotiol se reemplazan por una proporción equivalente de β -dietilamino- β -metilopropanotiol y las 17.4 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazan por una proporción equivalente de etilofosfonoclorhidrato-etilo. La mezcla de reacción se agita durante 18 horas a 15-20° C., y se omite la calefacción a 50° C.; la mezcla de reacción se refrigera y se lava tres veces con 50 partes de una solución de cloruro sódico acuoso, al 25% cada vez, en lugar de lavarla con 50 partes de agua cada vez. Así se obtiene el etilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dimetil-amino- β -metilopropilo, como un aceite con punto de ebullición

25.

30.

28 JUN



- 13 -

22526

80-82° C./0.007 mm.

- El β -dimetilamino- β -metilopropanotiol utilizado como materia de partida puede obtenerse calentando una solución de 32 partes del hidrocloreuro de cloro- β -dimetilamino- β -metilopropilo y 15.4 partes de tiourea, en
5. 175 partes de etanol, a reflujo durante 40 horas. El etanol se evaporó en vacío, se disolvió el residuo en 150 partes de agua y la solución así obtenida se trató con una solución de 18.5 partes de hidróxido sódico en
10. 50 partes de agua. Después de 5 horas, se extractó la mezcla cuatro veces con 60 partes de éter de petróleo (punto de ebullición 40-60° C.) cada vez. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico anhidro. Se extrajo el disolvente y el residuo se destiló para
15. obtener β -dimetilamino- β -metilopropanotiol, punto de ebullición 32-36° C./7 mm.

EJEMPLO 10 -

- Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 5, excepto que las 14,5 partes de β -dietilaminoetanotiol se reemplazaron por una proporción equivalente de γ -dietilamino-propanotiol y las 17.4 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazaron por una proporción equivalente de n-butil-n-butilo-fosfonoclorhidrato, (punto de ebullición 120-123° C./10 mm.
20. preparado por el procedimiento que queda descrito en el Ejemplo 1). La mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a 15-20° C. y después se calentó a 50° C. durante una hora. Así, se obtuvo el n-butilofosfonotiolato de O-n-butilo-S- γ -dietilaminopropilo, como un aceite,
25. punto de ebullición 111-114° C./0.002 mm.
- 30.

229526

28 JUN



EJEMPLO 11 -

5. El procedimiento descrito en el ejemplo 5 se repitió con la excepción de que las 14,5 partes de β -dietilamino-etanotiol se reemplazaron por una proporción equivalente de β -dimetilamino-etanotiol y las 17.4 partes de etilo-isopropilofosfonoclorhidrato se reemplazaron por una proporción equivalente de etilo-etilofosfonoclorhidrato y la mezcla de reacción refrigerada se lavó dos veces con 32 partes de solución de cloruro
10. sódico acuosa al 25%, cada vez, en lugar de lavarla tres veces con 50 partes de agua cada vez. Así, se obtuvo de un modo similar etilofosfonotiolato/dimetilaminoetilo de O-etilo como un aceite de punto de ebullición 75-77° C./0.005 mm.
15. Añadiendo 3 partes de este aceite a una solución de unas 7 partes de di-hidrato de ácido oxálico en 13,5 partes de acetona, se obtiene el oxalato de hidrógeno etilofosfonotiolato de O-etilo-S- β -dimetilamino-etilo, como un sólido cristalino, con punto de fusión
20. 108-110° C.

EJEMPLO 12 -

25. Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que las 15.65 partes de etilo-etilofosfonoclorhidrato se reemplazaron por una proporción equivalente de etilo-metilofosfonoclorhidrato y se obtuvo de un modo similar metilofosfonotiolato O-etilo-S- β -dietilamino-etilo, como un aceite de punto de ebullición 89-94° C./0.33-0.47 mm.
30. Añadiendo este aceite a una solución de monohidrato ácido tolueno p-sulfónico en éter seco se obtuvo

28 JUN



tolueno p-sulfonato metilofosfonotiolato de S- β -dietilaminoetilo de O-etilo, como un sólido cristalino, punto de fusión 64-66° C.

5. Añadiendo este aceite a una solución de dihidrato de ácido oxálico en acetona, se obtuvo oxalato de hidrógeno metilofosfonotiolato de S- β -dietilaminoetilo de O-etilo, como un sólido higroscópico.

EJEMPLO 13 -

10. Una mezcla de 5 partes de etilo etilofosfonoclorhidrato y 5 partes de tolueno seco se añadieron durante una hora a una suspensión, con agitación, de 3.8 partes de carbonato sódico anhidro en 43 partes de tolueno seco conteniendo 4.25 partes de β -dietilaminoetanotiol a 50°. Después de calentamiento y agitación
15. durante tres horas más, a 50° C., la mezcla se refrigeró y se lavó tres veces con 20 partes de agua cada vez. La solución de tolueno se sedó sobre sulfato sódico anhidro, el tolueno se destiló bajo presión reducida y el residuo se destiló en vacío elevado. El etilofosfonotiolato
20. S- β -dietilaminoetilo de O-etilo, con punto de ebullición 66-70° C./0.007 mm. así obtenido formó un tolueno p-sulfonato, con punto de fusión 96-97° C. idéntico al que se obtuvo en el anterior ejemplo 3.

EJEMPLO 14 -

25. Una mezcla de 5 partes de etilofosfonoclorhidrato y 5 partes de tolueno seco, se añadieron, durante 30 minutos a una mezcla con agitación de 4.25 partes de β -dietilaminoetanotiol, 3.8 partes de trietilamina y 65 partes de tolueno seco a 50° C. La temperatura
30. de la mezcla se elevó después a 75° C. durante una hora y



se mantuvo esta temperatura durante una hora más. La mezcla se refrigeró y se lavó tres veces con 20 partes de agua cada vez. La solución de tolueno se secó sobre sulfato sódico anhidro; el tolueno se destiló a presión reducida y el residuo se destiló en vacío elevado.

5.

El etilofosfonotiolato S- β -dietilamino-etilo de O-etilo, con punto de ebullición 66-70^o C./0.007 mm. así obtenido, forma un tolueno p-sulfonato con punto de fusión 96-97^o C. idéntico al que se obtuvo en el antedicho ejemplo 3.

10.

EJEMPLO 15 -

1 parte de metilfosfonotiolato S- β -dietilamino-etilo de O-etilo y 20 partes de una solución acuosa al 30% de un producto de condensación de octilcresol con 9 proporciones moleculares de óxido de etileno, se disolvieron en 1000 partes de agua y 1 parte de la solución así

15.

obtenida se diluyó en 400 partes de agua. Esta solución es muy útil como un compuesto pesticida, porque combate las arañas rojas (Tetranychus telarius) de las plantas de judías francesas (Phaseolus vulgaris).

20.

EJEMPLO 16 -

1 parte de tolueno p-sulfonato etilofosfonotiolato S- β -dietilaminoetilo de O-etilo se disuelve en 100.000 partes de agua para formar una solución acuosa que es muy útil como compuesto pesticida y puede emplearse por ejemplo como una solución insecticida pulverizada,

25.

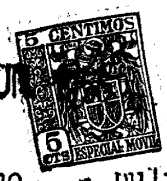
EJEMPLO 17 -

1 parte de n-butilfosfonotiolato S- β -dietilaminoetilo de O-etilo se mezcla con 100 partes de alcohol diacetona y la solución se diluye en 1.500 partes de agua para formar una solución acuosa muy útil como

30.

28 JUN

229526



pesticida y puede utilizarse por ejemplo como una pulverización no fitocídica para las plantas.

EJEMPLO 18 -

- 5. 1 parte de etilofosfonotiolato S-β-dietilamino- etilo de O-etilo, se mezcla con 10 partes de una preparación compuesta de 1 parte de un producto de la condensación del alcohol cetílico, con 3 partes o proporciones moleculares de óxido de etileno, 1 parte de un producto de condensación de alcohol cetílico con 17 proporciones moleculares de óxido de etileno, 5 partes de etanol, 5 partes de alcohol de diacetona y 5 partes de acetato de etilo, y la mezcla se diluye en 500 partes de agua. La solución pulverizada se utiliza como un compuesto pesticida y puede emplearse, por ejemplo, para controlar
- 10. el pulgón rojo de California (Aonidiella aurantii Mask).
- 15.

EJEMPLO 19 -

- 20. 1 parte de oxalato de hidrógeno etilofosfonotiolato-S-β -dietilaminoetilo de O-etilo y 500 partes de urea se mezclaron íntimamente. Una parte de esta mezcla se disolvió en 50 partes de agua para dar una pulverización acaricida y nutritiva combinada.
- 25. La mezcla preparada según queda descrito anteriormente, se comprimó en gránulos o tabletas para dar un producto más apropiado para su manejo, envasado, almacenado y dosificación. El citado producto comprimido, puede disolverse en un medio acuoso cuando se desee y la solución así obtenida puede utilizarse como una pulverización acaricida y nutritiva combinada.

N O T A

- 30. Descrita suficientemente la naturaleza del

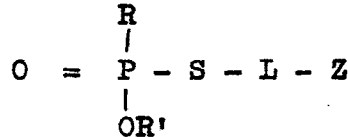
229526
22952628



invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

- 5. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 29 de junio de 1955, nº 18785/55, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del
- 10. referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos pesticidas"; caracterizándose por lo siguiente:

- 15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de nuevos pesticidas, de nuevos ésteres básicos de la fórmula



- 20. en la que R y R' significan radicales alquílicos similares o diferentes, L representa un radical hidrocarbónico alifático de cadena recta o ramificada y Z representa un radical secundario alifático o un radical amino heterocíclico sujeto a L a través del átomo de nitrógeno amino y sus sales.

- 25. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los radicales R, R', L y Z contienen cada uno ^{no} más de 6 átomos de carbono.

- 30. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los radicales R, R' y L y Z contienen un total combinado de no más de 18 átomos

28 JUN

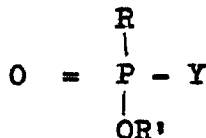


229526

de carbono.

4^a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque comprende la reacción de un compuesto de la fórmula

5.



en la que R y R' tienen el mismo significado que se ha citado anteriormente y en la que Y representa un átomo de halógeno con un compuesto de la fórmula:

10.



en la que L y Z tienen el mismo significado que anteriormente, en presencia de un agente de trabazón del ácido, o con un derivado metálico del mismo.

15.

5^a.- Procedimiento, según reivindicación 4^a, caracterizándose porque hay presente un diluyente inerte o disolvente por ejemplo benceno o tolueno.

20.

6^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4^a y 5^a, caracterizándose porque el derivado metálico es un metal alcalino derivado, por ejemplo un derivado sódico.

25.

7^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque comprende la reacción de los nuevos ésteres citados en la reivindicación 1^a y un ácido.

30.

8^a.- Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizándose porque el ácido es ácido oxálico, ácido tolueno p-sulfónico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico.

9^a.- Procedimiento según reivindicaciones 7^a y 8^a, caracterizándose porque hay presente un diluyente



229526

inerte o disolvente por ejemplo éter, acetona o acetato de etilo.

5. 10ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el ingrediente activo es por lo menos uno de los nuevos ésteres/^{básicos} o de las sales reivindicados en la reivindicación 1ª.

10. 11ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizándose porque hay presente un soporte, por ejemplo un soporte líquido por ejemplo agua o un soporte sólido, por ejemplo diluyentes pulverulentos/^{inertes} por ejemplo, talco, kieselguhr, bentonita o yeso en polvo.

15. 12ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 10ª y 11ª, caracterizándose porque hay presente un agente auxiliar, por ejemplo un agente de trabazón del polvo por ejemplo, aceite de huso, glicerol o grasa de lana o un agente humectador, rociador o dispersor por ejemplo, disulfonato dinaftilometano sódico o sulfato laurílico sódico.

20. 13ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 10ª - 11ª, caracterizándose porque hay presente un agente de nutrición de las plantas por ejemplo urea o sulfato megnésico.

25. 14ª.- Procedimiento para la obtención de nuevos pesticidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEDO Y MÓDICA
P. P.