

13



229816

229816

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALGUNOS DERIVADOS DE ACIDOS DIAKILDITIOFOSFORICOS CON UNA FUNCION AMIDA DOBLE EN LA MOLECULA", a favor de MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Ind. Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILAN, (Italia), Via F. Turati, 18.

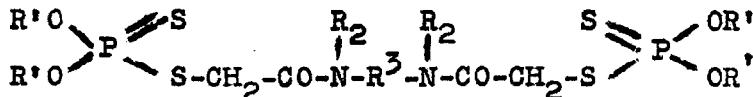
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un tipo particular de compuestos que se derivan de una diamina, cuyas dos funciones básicas están bloqueadas a través de enlaces amídicos por dos radicales iguales de un ácido dialkilditiofosforil-acético, al procedimiento para su preparación y a su empleo como parasiticidas.

5.

Estos compuestos pueden ser incluidos en la fórmula general





13

en la cual:

R¹ es metilo o etilo;

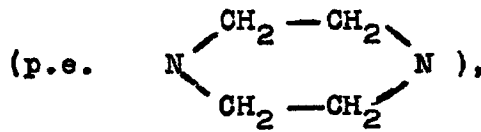
229816

R² puede ser H o estar ausente;

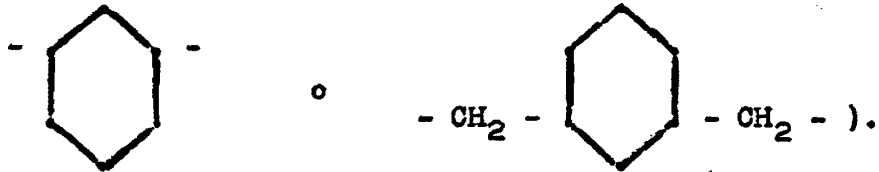
R³ vale por una cadena alifática (tal como -CH₂-, -CH₂-CH₂-,
5. -(CH₂)_n-)

o, si

R² está ausente, dos cadenas alifáticas que forman con los
dos átomos de nitrógeno un anillo

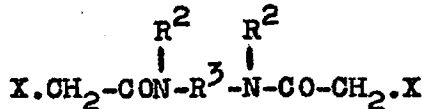


o un núcleo aromático, o una cadena alifático-aromática com-
10. puesta (por ejemplo,



En los experimentos de laboratorio se ha observado
que algunos de los compuestos de la presente invención poseen
interesantes propiedades insecticidas.

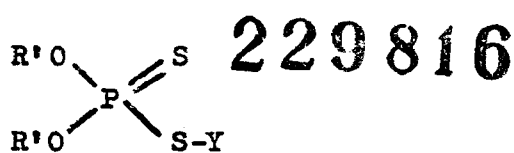
Los productos de la presente invención pueden ser
15. preparados haciendo reaccionar 1 mol de una bis-cloracetamida
de una diamina de la fórmula general



en la cual R² y R³ tienen el significado anterior y X es un
halógeno, con dos mol de un fosfato de fórmula general

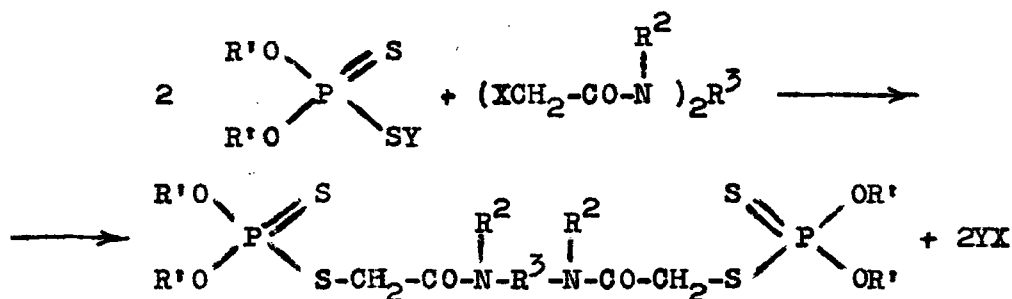


13



en la cual R' tiene el significado indicado anteriormente e Y es un metal alcalino (incluido el amonio).

Por tanto el esquema de la síntesis es el siguiente:



5. Una modificación del procedimiento consiste en utilizar, en lugar de dicho fosfato, el correspondiente fosfato ácido y un compuesto básico del metal, que tenga una alcalinidad suficiente para neutralizar dicho fosfato ácido (por ejemplo, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH , NaOH , etc).

10. La reacción es efectuada en presencia de un disolvente para ambos reactivos. Como disolventes se puede utilizar agua, alcoholes, quetonas, éteres, ésteres, dioxano e hidrocarburos aromáticos.

E J E M P L O 1.

15. Se neutraliza 40 g de ácido dietilditiofosfórico puro disuelto en 200 cc de acetona, con 12 g de carbonato sódico anhidro y a la solución así obtenida se añade 21 g de bis-etilendiamida del ácido monocloroacético poco a poco y bajo agitación. La mezcla es agitada durante 2 horas. Después de reposo durante toda la noche, es refluada durante 3 horas

20. bajo agitación, luego el disolvente es destilado por calentamiento en un baño de agua hirviente. El residuo es enfriado,

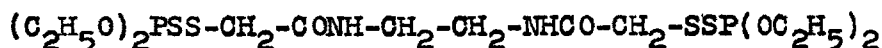


13

229816

tratado con agua y agitado durante media hora. Entonces la mezcla es filtrada por aspiración. Se obtiene 34 g de producto de punto de fusión 89-92°C. Por cristalización de metanol al 70% se obtiene hermosos cristales de punto de fusión 103-105°C. El análisis concuerda con la fórmula:

5.



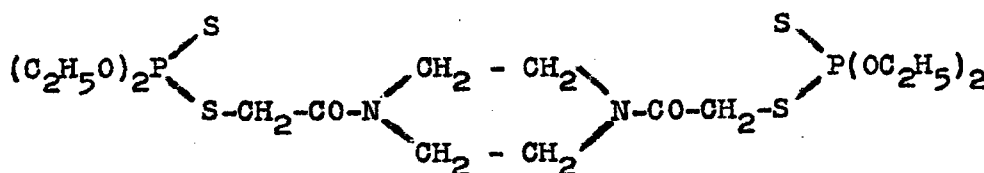
E J E M P L O 2.

Se neutraliza 41 g de ácido dietilditiofosfórico disuelto en 170 cc de acetona, con 11.6 g de carbonato potásico. La masa es agitada durante media hora, entonces se le añade 23.9 g de bis-piperazida del ácido monocloroacético. Después de ser dejada en reposo durante toda la noche, la mezcla es refluja durante 1 hora y la acetona es destilada en un baño de agua hirviente. El residuo es enfriado y tratado con agua. Se separa un aceite que se cristaliza al frotar. El sólido es molido con una solución de NaHCO₃ y la masa obtenida es filtrada por aspiración. Se obtiene 34 g de un polvo blanco de punto de fusión 75-77°C. Por cristalización de metanol al 70% se obtiene cristales de punto de fusión 88-89°C.

10.

15.

El análisis concuerda con la fórmula



20.

Los productos incluidos en la fórmula general reivindicada en la presente han demostrado poseer interesantes propiedades insecticidas que los hacen adecuados para el uso práctico en el control de los parásitos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar mejor

13



229816

dichas propiedades.

Musca domestica.

5. Por aplicación tópica mediante una microjeringa, de soluciones acetónicas de los compuestos en examen a moscas de 5 días de edad, se obtiene las siguientes mortalidades por ciento medias después de 20 horas:

Y/mosca	50	10	2	0.4
	% de mortalidad después de 20 horas			

Etilendiamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforilacético

16 5 0 -

10. Mediante absorción tarsiana, introduciendo moscas hembra de 5 días de edad en bechers previamente tratados con cantidades controladas de soluciones bencénicas de las sustancias activas en examen, y dejando las moscas en contacto con estas sustancias durante 20 horas, se observa las siguientes mortalidades:

g/m ²	% de mortalidad después de 20 horas
------------------	-------------------------------------

Etilendiamida del ácido 0,0-dietilditiofosforilacético 0.125	21
Piperazida del ácido 0,0-dietilditiofosforilacético 0.125	2

Aphis fabae.

15. Nebulizando una población de áfides, hembras ápteras virginóparas, sobre plantas de alubias bajo condiciones normalizadas, con dispersiones acuosas convenientemente formuladas de las sustancias en examen, se obtiene las siguientes

229816

13



mortalidades medias después de 24 horas:

	conc. % S.A,	% de mortali- dad después de 24 horas
Etilendiamina del ácido 0,0-dietil- ditiofosforilacético	0.5	100
Piperazida del ácido 0,0-dietil- ditiofosforilacético	0.1	45
	0.5	35
	0.1	4

Tetranychus telarius.

5.

Nebulizando una población combinada de ácaros en varias fases de desarrollo sobre plantas de alubias bajo condiciones normalizadas con dispersiones acuosas adecuadamente formuladas, de las substancias en examen, se obtiene las siguientes mortalidades medias después de 24 horas:

	conc. % S.A.	% de mortalidad después de 24 horas
Etilendiamida del ácido 0,0-dietil- ditiofosforilacético	0.1	100
	0.02	99
	0.008	70
Piperazida del ácido 0,0-dietil- ditiofosforilacético	0.5	95
	0.1	50
	0.02	5

La nebulización de huevos de ácaros proporciona las siguientes mortalidades:

	conc. % S.A.	% de mortali- dad después de 6 días
Etilendiamida del ácido 0,0-dietil-	0.5	100

229816



ditiofosforilacético	0.25	90
	0.125	75
	0.063	30
Piperazida del ácido 0,0-dietil-	0.5	10
ditiofosforilacético	0.25	0

Además, se ha determinado el DL 95 por la misma técnica, para las varias aplicaciones, para la etilendiamina del ácido 0,0-dietilditiofosforilacético:

Actividad sobre A. fabae

DL 95 en % S.A. 0.3

Actividad sobre T. telarius

DL 95 en % S.A. 0.015

Actividad sobre huevos de T. telarius

DL 95 en % S.A. 0.3

Determinación de la toxicidad aguda per os de algunos de los compuestos considerados en esta patente.

5.

La toxicidad aguda per os es determinada por sondeo gástrico y por administración de soluciones de los productos en examen en dimetilacetamida a cobayas (talla 18/20 g.). El disolvente interfiere en el fenómeno tóxico en una extensión mínima.

10.

DL 50 en mg/kg

Parathion

8.2

Etilendiamida del ácido 0,0-dietilditiofosforilacético

123.1

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzara igualmente la protección que se recaba.

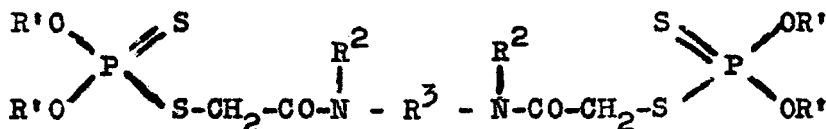


NOTA

229816

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 10.387 del 14 de Julio de 1955.

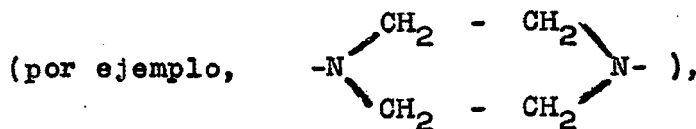
1. Procedimiento para preparar un éster de un ácido dialkilditiofosfórico con una función amida doble en la molécula, correspondiente a la fórmula general



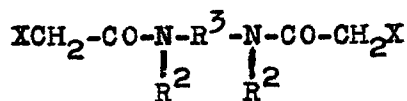
en la cual R' es metilo o etilo;

R² puede ser H o estar ausente;

10. R³ vale por una cadena alifática (si R² = H), tal como, por ejemplo, -CH₂-, -CH₂-CH₂- y -(CH₂)_n; o un núcleo aromático (tal como -C₆H₄-); o una cadena alifático-aromática combinada (tal como, por ejemplo, -CH₂-C₆H₄-CH₂-); o (si R² está ausente) dos cadenas alifáticas que forman un anillo con los dos átomos de nitrógeno,



15. el cual comprende el hacer reaccionar una bis-cloracetamida de una diamina de fórmula general

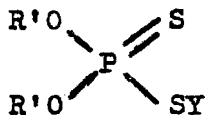




229816

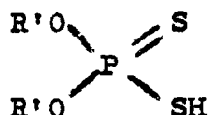
13

(en la cual R^2 y R^3 tienen el significado indicado anteriormente y X es un halógeno), con un fosfato de fórmula general:



en la cual R' tiene el significado indicado e Y es un metal alcalino (incluido el amonio).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha amida halogeno-sustituída es hecha reaccionar con un fosfato ácido de fórmula general



y un compuesto básico de un metal formador de álcali, que tenga una alcalinidad suficiente para neutralizar dicho fosfato ácido.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la reacción es efectuada en presencia de un disolvente para cualquiera o para ambos reactivos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se incorpora agentes insecticidas, y/o fungicidas, y/o sustancias nutritivas para plantas, y/o fertilizantes a los compuestos obtenidos según las reivindicaciones anteriores.

5. Procedimiento para la preparación de algunos derivados de ácidos dialkilditiofosfóricos con una función amida doble en la molécula.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Julio de 1956.
P.a.

tr: mor
mp.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.