



263656

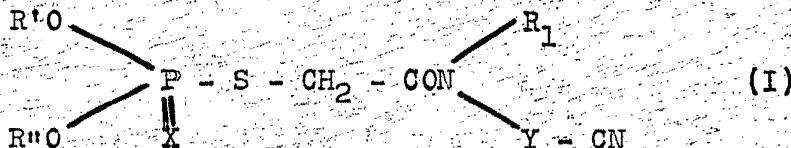
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE FOSFORINA"
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia)
via F. Turati., 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a una nueva clase de
ésteres de fosforina que tienen la fórmula general:



5. en la que R¹ y R² son radicales alkilo, de peso molecular bajo, siendo R¹ distinto o igual a R², X es un átomo de oxígeno o de azufre, R₁ es hidrógeno o un radical alkilo de peso molecular bajo e Y es una cadena corta, simple o ramificada, de hidrocarburo alifático.



263656

Todos los compuestos incluidos en la fórmula general (I) anterior tienen destacada actividad insecticida tanto respecto a los parásitos domésticos (por ejemplo, las moscas) como respecto a las plagas de la agricultura (por ejemplo, los áfidos). Otra actividad interesante de estos compuestos es la de combatir los ácaros, tanto en sus diversas fases de desarrollo como en sus huevos.

5.

Se les puede emplear de varias maneras. Por lo general, lo mejor es diluirlos con vehículos sólidos,

10.

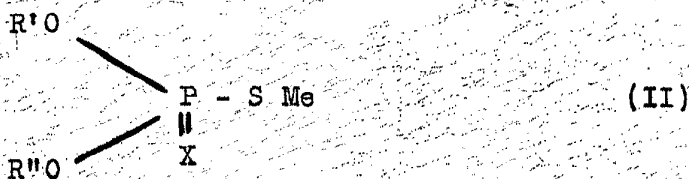
líquidos o semisólidos, añadiendo sustancias humectantes, adhesivas, dispersantes o emulsionantes.

También se les puede esparcir en el aire por fumigación o en forma de aerosoles. Asimismo es posible agregar otros compuestos dotados de actividad insecticida (como ésteres fosfóricos, DDT y gammahexano) a los ésteres fosfóricos de este invento.

15.

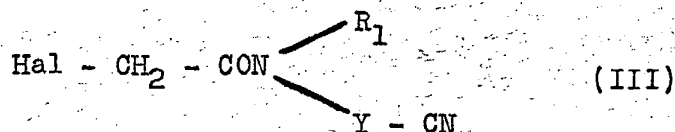
Los compuestos de la fórmula general (I) pueden prepararse por reacción de un compuesto de un ácido dialkiltio- o dialkilditio-fosfórico que tenga la fórmula general

20.



en la que R', R'' y X tienen el significado indicado antes y Me es un metal alcalino (por ejemplo, sodio o potasio) o amonio, con una alkilamida de un ácido acético monohalogenado que tenga la fórmula general:

263656



en la que R_1 e Y tienen el significado indicado antes y Hal es un átomo de cloro, bromo o yodo.

Los mencionados compuestos halogenados pueden obtenerse por reacción de una cianoalkilamina con un agente haloacetilante (por ejemplo, cloruro de monocloroacetilo o anhídrido monocloroacético).

5.

La reacción se lleva a cabo de preferencia en presencia de un disolvente para uno de los reactivos o para ambos. Muy convenientes para este fin son, por ejemplo, las cetonas alifáticas de peso molecular bajo, que permiten la separación de los productos secundarios y facilitan la separación del producto final. La reacción se desarrolla a temperatura ambiente; en ciertos casos es conveniente calentar, durante breve tiempo, a $50-60^\circ\text{C}$.

10.

A veces puede ser adecuado emplear más de la cantidad estequiométrica de uno de los reactivos.

15.

El haluro metálico que se forma como producto secundario puede eliminarse ya sea por filtración o (cuando el producto final es insoluble en agua) añadiendo agua, que causa la disolución de la sal inorgánica y del exceso eventual de fosfato metálico, así como la precipitación simultánea del producto final.

20.

La separación del producto final puede también efectuarse por otros métodos conocidos (extracción por disolvente, concentración, cristalización o columna cromatográfica).

25.



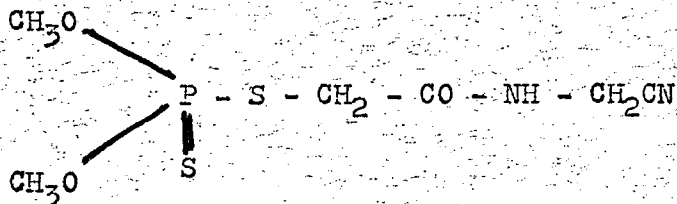
Los productos que tienen la fórmula general (I) son líquidos oleosos o, en ciertos casos, productos cristalinamente solubles en disolventes orgánicos comunes.

5. Algunos de estos productos, por lo general los derivados monotio, tienen buena solubilidad en agua, lo cual es útil para ciertas aplicaciones. El invento se ilustra, sin que ello implique limitación, mediante los ejemplos que siguen.

E J E M P L O 1.

10. Se mezclan en 800 cc de acetona 36 g de O,O-dimetilditiofosfato de sodio dehidratado y 20 g de N-cianometilamida del ácido monocloroacético. Luego se calienta a 50-60°C la mezcla reaccional y se la mantiene a temperatura ambiente durante 3 horas, mientras se agita con frecuencia. A continuación se evapora la mayor parte del disolvente bajo presión reducida y el residuo se vierte en 80 cc de H₂O; luego se vuelve y se recoge con 50 cc de cloruro de metileno y seguidamente se lava por dos veces con H₂O (40 cc). Se seca sobre MgSO₄ y se evapora bajo presión reducida. El material bruto así obtenido se purifica y los productos secundarios se eliminan por extracción continua con n-hexano.
- 15.
- 20.

25. Manteniendo el residuo bajo vacío hasta lograr un peso constante, se obtiene 26,5 g de producto en forma de un aceite límpido, de color de paja, que solidifica, después de breve tiempo, a la temperatura ambiente, dando cristales que tienen un punto de fusión de 38-40°C (después de cristalización en acetato de etilo y éter de petróleo) y presentan la fórmula siguiente:



N calculado = 11,02%

N hallado = 11,04 a 11,00%.

E J E M P L O 2.

5. 20 g de N-cianometilamida del ácido monocloracético (punto de fusión, 89 a 89,5°C) se añaden a una solución de 37 g de O,O-dietilditiofosfato potásico disueltos en 80 cc de acetona.

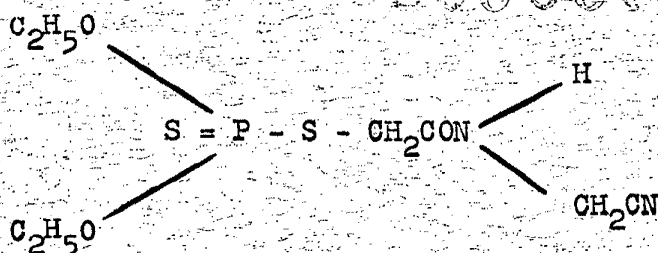
10. La reacción es ligeramente exotérmica y se produce una rápida precipitación de KCl. Después de dejar la mezcla reaccional a temperatura ambiente durante 2 horas, se la vierte en medio litro de H₂O, con agitación. Se separa un compuesto oleoso, que solidifica completamente al cabo de breve tiempo. Este compuesto, filtrado por aspiración y lavado completamente con agua, da un polvo

15. blanco que tiene un punto de fusión de 70-71°C. El producto obtenido se disuelve luego a calor suave en 70 cc de acetato de etilo. Añadiendo 100 cc de éter de petróleo y dejando cristalizar, se obtienen 31 g de un producto sólido, cristalino e incoloro, que tiene un punto de fusión

20. de 71,5 a 72°C y consta de N-cianometilamida del ácido O,O-dietil-ditiofosforilacético, de la fórmula siguiente:



230656



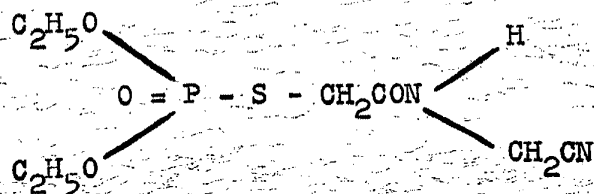
N calculado = 9,92%

N hallado = 9,66 a 9,65%.

E J E M P L O 3.

5. 20,8 g de O,O-dietilmonotiofosfato potásico y 13,2 g de N-cianometilamida del ácido monocloroacético (punto de fusión, 89 a 89,5°C) se mezclan en 60 cc de acetona. Se calienta ligeramente la mezcla para favorecer la disolución de los reactivos y luego se la deja reposar durante 2 horas. A continuación se la calienta con suave reflujo del disolvente durante 30 minutos, se enfría y se filtra por aspiración en presencia de un cuadyuvante (por ejemplo, Celite). El filtrado límpido se evapora bajo presión reducida hasta alcanzar un peso constante.

10. Quedan 28 g de un aceite límpido, de color de paja, que consta de N-cianometilamida del ácido O,O-dietilmonotiofosforilacético, de la fórmula siguiente:

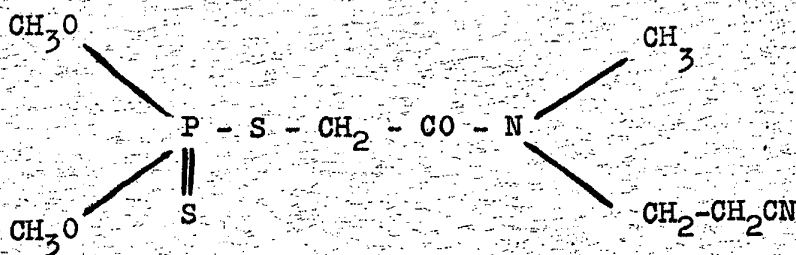


N calculado = 10,52%

N hallado = 9,91 a 9,88%.



483656

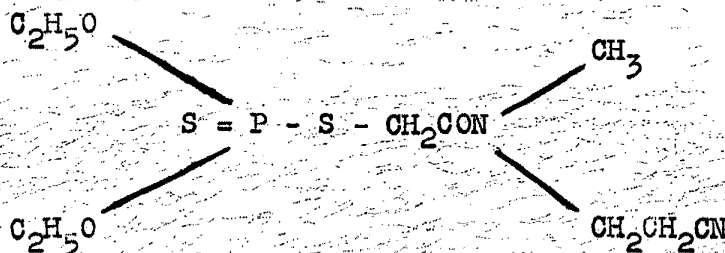


N. calculado = 9,92%

N. hallado = 9,32 a 9,29%.

E J E M P L O 11.

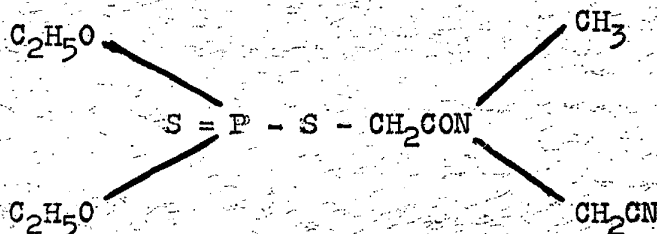
5. 37 g de 0,0-dietilditiofosforilacético potásico y 24 g de N-metil-N-beta-cianometilamida cloracética (punto de ebullición a 0,2 mm de Hg = 147°C) se hacen reaccionar en 75 cc de acetona. La reacción es tan exotérmica que calienta la mezcla a una temperatura en que se refluxe el disolvente. Después de 24 horas de reposo, se evapora la mayor parte de la acetona bajo presión reducida y el residuo se vierte en 100 cc de H₂O, tras lo cual se le mezcla con 60 cc de CH₂Cl₂. A continuación la fase orgánica se lava por dos veces con 50 cc de H₂O. Después de secar y evaporar bajo presión reducida, se obtienen 40,5 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido 0,0-dietilditiofosforilacético, en forma de un aceite límpido e incoloro que tiene la fórmula siguiente:





263656

5. y luego se separa por filtración el KCl formado. Seguidamente se evapora el filtrado bajo presión reducida. El residuo, diluido con una pequeña cantidad de cloruro de metilo, se lava a continuación con H₂O. La solución orgánica, después de secada, se evapora bajo presión reducida. Queda un residuo de 35 g de un líquido oleoso, que consta de la N-metil-N-cianometilamida del ácido O,O-dietil-ditiofosforilacético y corresponde a la fórmula siguiente:



EJEMPLO 6.

10. Se mezclan en 70 cc de acetona 27,2 g de O,O-dietilmonotiofosfato potásico y 19 g de N-metil-N-cianometilamida del ácido cloracético.

La mezcla reaccional se calienta ligeramente y luego se deja reposar durante 15 horas.

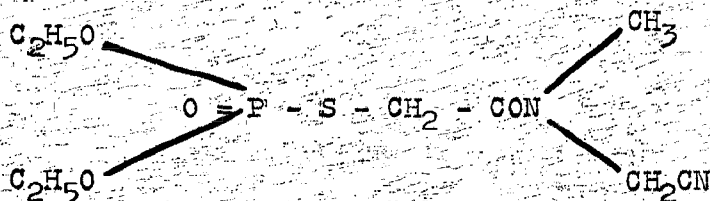
15. Después de filtrar en presencia de un coadyuvante (por ejemplo, Celite), el filtrado límpido se concentra bajo presión reducida hasta alcanzar un peso constante.

Queda un residuo de 39 g de un aceite color de paja, que consta de N-ciano-metil-N-metilamida del ácido O,O-dietilmonotiofosforilacético, de la fórmula siguiente:

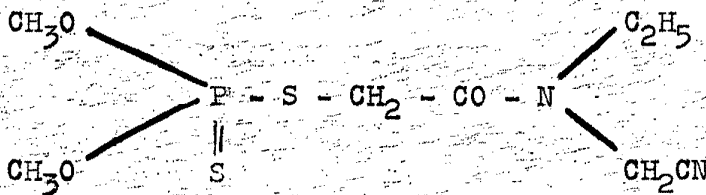
20.



263056

EJEMPLO 7.

52 g de 0,0-dimetilditiofosfato sódico cristallino dihidratado y 32,1 g de N-etil-N-cianometilamida bruta del ácido cloracético se hacen reaccionar a temperatura ambiente en 100 cc de acetona. El cabo de 3 días se evapora el disolvente y el residuo se vierte en 150 cc de H₂O, después de lo cual se le vuelve a recoger con 75 cc de CH₂Cl₂ y se le lava con H₂O. Luego de secar y evaporar el disolvente, se obtienen 38 g de un aceite líquido color de paja que, cuando se le purifica ulteriormente por lavado continuo con n-hexano, se reduce a 28,5 g. Este producto consta de N-cianometil-N-etil-amida del ácido 0,0-dimetilditiofosforilacético, de la fórmula siguiente:



N calculado = 9,92%

N hallado = 9,53 a 9,48%

EJEMPLO 8.

Se mezclan en 60 cc de acetona 24,6 g de 0,0-dietilditiofosfato potásico y 16 g de N-etil-N-cianometilamida bruta, no destilada, del ácido cloracético. La



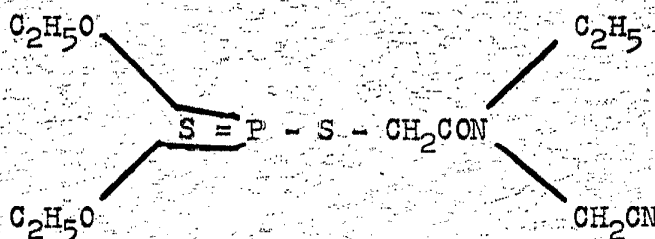
263626

reacción se desarrolla con desprendimiento moderado de calor. Después de 2 horas de reposo, se filtra la mezcla por aspiración en KCl y, una vez evaporada la mayor parte de la acetona bajo presión reducida, se vierte en H₂O el residuo que queda. La fase orgánica, después de diluida con una pequeña cantidad de cloruro de metileno, se vuelve a lavar con H₂O. Tras la evaporación del disolvente bajo presión reducida, se obtienen en forma de un aceite límpido, de color amarillo, 29 g de N-etil-N-ciano-

5.

10.

metilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético, de la fórmula siguiente:



N calculado = 9,02%

N hallado = 8,65 a 8,69%.

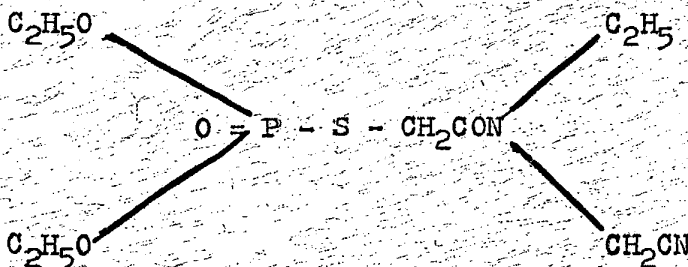
EJEMPLO 9.

15. 20,8 g de O,O-dietilmonotiofosfato potásico y 16 g de N-etil-N-cianometilamida bruta del ácido cloracético se hacen reaccionar en 60 cc de acetona. Después de ligeramente calentada, la mezcla se deja reposar durante 1 hora y a continuación se calienta durante 1/2 hora con

20. reflujo suave. Para separar KCl, se filtra a continuación la mezcla en presencia de un coadyuvante (por ejemplo, Celite) y se la concentra bajo presión reducida hasta alcanzar peso constante; se obtienen así 29 g de N-etil-



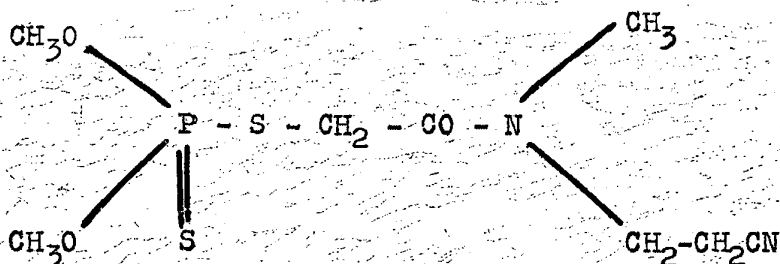
N-cianometilamida del ácido 0,0-dietil-monotiofosforilacético, en forma de un aceite ligeramente amarillo, que tiene la fórmula siguiente:



EJEMPLO 10.

5. 24 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida cloracética (punto de ebullición a 0,2 mm de Hg = 147°C) se añaden a 75 cc de una solución acuosa de 0,0-dimetilditiofosfato sódico (concentración, 2,5 mol/litro) mientras se agita la mezcla mecánicamente. La temperatura se remonta espontáneamente hasta unos 45°C. Después de agitada durante 24 horas,
10. la mezcla reaccional se extrae con 100 cc de CH₂Cl₂. El extracto orgánico se lava por dos veces con un total de 80 cc de H₂O y luego se seca y se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica por lavado continuo con n-hexano.
15. Después de tratamiento bajo presión reducida, se obtienen 26,7 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido 0,0-dimetilditiofosforilacético, en forma de un líquido oleoso que tiene la fórmula siguiente:

283056

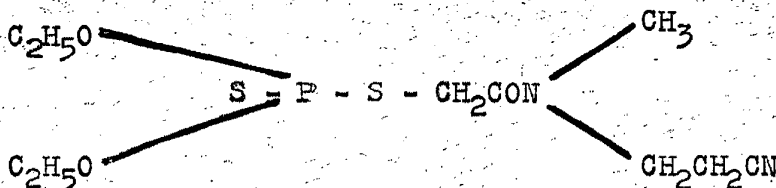


N calculado = 9,92%

N hallado = 9,32 a 9,29%.

EJEMPLO 11.

5. 37 g de O,O-dietilditiofosfato potásico y 24 g de N-metil-N-beta-cianometilamida cloracética (punto de ebullición a 0,2 mm de Hg = 147°C) se hacen reaccionar en 75 cc de acetona. La reacción es tan exotérmica que calienta la mezcla a una temperatura en que se refluye el disolvente. Después de 24 horas de reposo, se evapora la mayor parte de la acetona bajo presión reducida y el residuo se vierte en 100 cc de H₂O, tras lo cual se le mezcla con 60 cc de CH₂Cl₂. A continuación la fase orgánica se lava por dos veces con 50 cc de H₂O. Después de secar y evaporar bajo presión reducida, se obtienen 40,5 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético, en forma de un aceite límpido e incoloro que tiene la fórmula siguiente:





253056

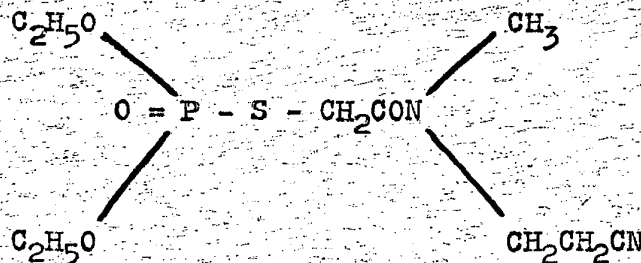
P Calculado = 9,99%

P hallado = 9,35 a 9,32%.

EJEMPLO 12.

5. 21 g de O,O-dietilmonotiofosfato potásico y 16 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida cloracética (punto de ebullición a 0,2 mm de Hg = 147°C) se hacen reaccionar en 60 cc de acetona.

10. Después de calentar suavemente la mezcla, se la deja reposar durante 15 horas. A continuación se la filtra por aspiración en presencia de un coadyuvante (por ejemplo, Celite) y se evapora bajo presión reducida, con lo que se obtiene un residuo de 29,5 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O,O-dietilmonofosforilacético, en forma de un aceite límpido que tiene la fórmula siguiente:



15. N calculado = 9,52%

N hallado = 9,16 a 9,17%.

EJEMPLO 13.

20. 48 g de O,O-dimetilditiofosfato sódico dihidratado y cristalizado y 32 g de N-alfa-ciano-isopropilamida del ácido monocloracético (punto de fusión, 87 a 88°C) se hacen reaccionar en 80 cc de acetona, calentando inicialmente a 40-50°C. Al cabo de 3 horas se evapora la mayor parte de la acetona bajo presión reducida y el



resto se vierte en 100 cc de H_2O , de la que se le recoge de nuevo con 80 cc de CH_2Cl_2 , luego se lava por dos veces con 50 cc de H_2O , se seca y se evapora en vacío.

El residuo, constituido por un aceite límpido e incoloro,

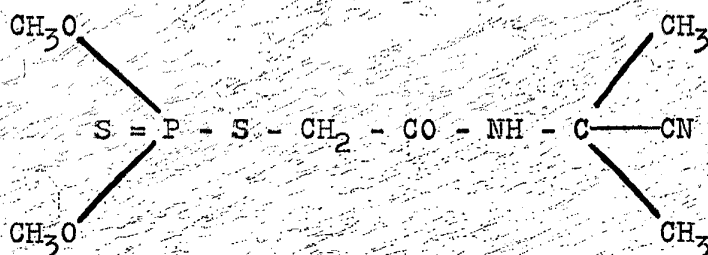
5. se purifica a continuación por lavado continuo con n-hexano.

Este residuo, después de tratamiento en vacío, consta de

32 g de un sólido parcialmente cristalizado, que tiene punto de fusión entre 45 y $55^{\circ}C$, del cual puede obtenerse

el producto deseado, N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido

10. O,O-dimetil-ditiofosforilacético, de fórmula:



El producto puro tiene un punto de fusión de 57 a $59^{\circ}C$ (en acetato de etilo y éter de petróleo.)

N calculado = 9,92%

N hallado = 9,89 a 9,70%.

15. EJEMPLO 14.

Se hacen reaccionar en 80 cc de acetona 31 g de O,O-dietilditiofosfato potásico y 20 g de N-(alfa-ciano)-isopropilamida cloracética (punto de fusión, 86 a

$88^{\circ}C$). Después de calentarla inicialmente hasta unos

20. $50^{\circ}C$, se deja reposar la mezcla durante media hora a

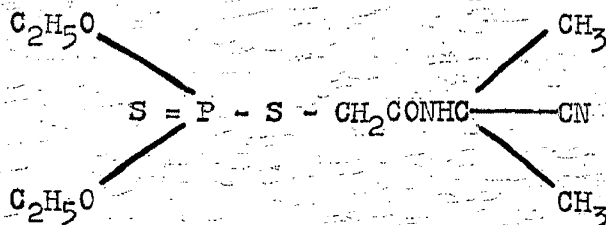
temperatura ambiente.

La mezcla reaccional se vierte en 500 cc de agua helada y el sólido cristalino que se separa se aparta



203356

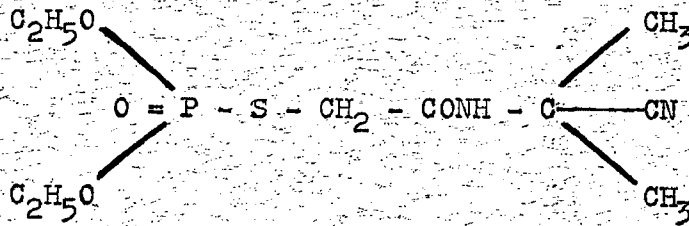
por filtración y se lava perfectamente con H₂O. Se obtienen así 29 g de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético, de fórmula:



5. en forma de un sólido blanco, cristalino, que tiene un punto de fusión de 83 a 83,5°C (en acetato de etilo y éter de petróleo).
 N calculado = 9,02%
 N hallado = 9,00 a 8,98%.

EJEMPLO 15.

10. Se hacen reaccionar en 60 cc de acetona 20,8 g de O,O-dietilmonotiofosfato potásico y 16 g de N-(alfa-ciano)-isopropilamida cloracética. Después de calentar inicialmente la mezcla hasta unos 50°C, se la deja reposar durante 15 horas. A continuación se la filtra por aspiración en presencia de un coadyuvante (por ejemplo, Celite).
15. El filtrado límpido, evaporado bajo presión reducida hasta alcanzar peso constante, da, en forma de un aceite límpido de color amarillo, 29 g de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O,O-dietilmonotiofosforilacético, de la fórmula siguiente:



20. N calculado = 9,52%
 N hallado = 9,13 a 9,12%.

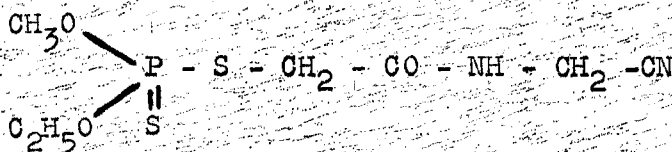
263356



E J E M P L O 16.

5. Se mezclan en 120 cc de acetona 34,6 g de O-metil-O-etil-ditiofosfato potásico y 19,9 g de N-cianometilamida del ácido monocloracético; la mezcla así obtenida se refluje durante 20 minutos y luego se deja reposar durante 15 horas. Al cabo de este período, se separa por filtración el KCl precipitado y se evapora bajo presión reducida la mayor parte del disolvente. El residuo se vierte en 150 cc de agua, se vuelve a recoger con 60 cc de cloruro de metileno y se le lava por dos veces con agua (50 cc cada vez). Después de secar sobre CaCl₂ y de evaporar el disolvente bajo presión reducida, se obtiene un residuo de 32 g de un aceite incoloro, ligeramente opalescente, que solidifica después de breve tiempo en forma de un sólido ceroso.

10. El producto, cristalizado en metanol diluido y que tiene un punto de fusión de 54-58°C, consta en substancia de N-ciano-metilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético, de fórmula:



P calculado = 11,55%

P hallado = 11,12%-11,07%.

20.

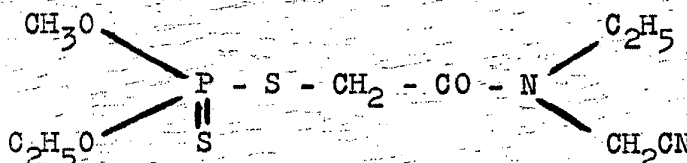
E J E M P L O 17.

25. Se mezclan en 120 cc de acetona 34,6 g de O-metil-O-etil-ditiofosfato potásico y 24 g de N-etil-N-cianometilamida del ácido monocloracético; la reacción es suavemente exotérmica.



263656

- Procediendo en substancia en la forma descrita en el Ejemplo 16, se obtienen 30 g de un aceite ligeramente amarillo ($D_4^{20} = 1,200$; $n_D^{20} = 1,5262$). Este consta en substancia de N-etil-N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético, de fórmula:



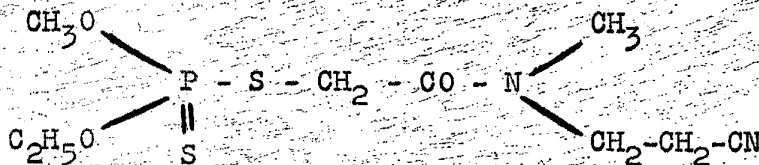
P calculado = 10,46%

P hallado = 10,72-10,69%.

EJEMPLO 18.

10. Se mezclan en 150 cc de acetona 34,6 g de O-metil-O-etil-ditiofosfato potásico y 24 g de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido monocloracético; la reacción es suavemente exotérmica.

15. Procediendo en substancia en la forma descrita en el Ejemplo 16, se obtienen 41,5 g de un aceite incoloro que tiene $D_4^{20} = 1,248$ y $n_D^{20} = 1,5353$. Este aceite consta en substancia de N-metil-N-betacianoetilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético, de fórmula



P calculado = 9,46%

P hallado = 8,84-8,75%.

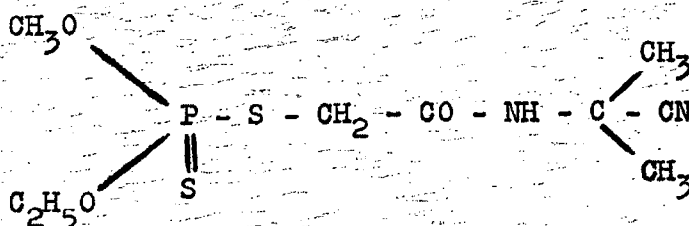
20. EJEMPLO 19.

Se mezclan en 100 cc de acetona 23,1 g de O-metil-O-



263056

5. etil-ditiofosfato potásico y 16 g de N-alfa-cianoisopropilamida del ácido monocloracético. Procediendo en substancia en la forma descrita en el Ejemplo 16, se obtienen 25 g de un aceite que tiene $D_4^{20} = 1,223$ y $n_D^{20} = 1,5233$. Este aceite consta en substancia de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético, de fórmula



P calculado = 10,46%

P hallado = 10,51% - 10,47%.

10. La actividad específica de los compuestos obtenidos en los Ejemplos 1 a 19 se ilustran mediante los Ejemplos que siguen:

EJEMPLO 20.

Actividad contra la mosca doméstica por aplicación tópica:

15. Las dosis necesarias para obtener un coeficiente de mortalidad del 50% con soluciones acetónicas de los productos activos en moscas hembras de 5 días de edad, en ensayos de aplicación tópica mediante microjeringa, son las siguientes:

| <u>Producto obtenido en el Ejemplo</u> | <u>DL 50</u> | <u>X/mosca</u> |
|--|--------------|----------------|
| 1 | | 0,08 |
| 2 | | 0,26 |
| 3 | | 0,21 |
| 4 | | 0,068 |
| 5 | | 0,205 |
| 6 | | 0,1 |
| 8 | | 0,48 |
| 9 | | 0,85 |
| 10 | | 3,5 |
| 11 | | 2,1 |
| 13 | | 3,0 |
| 15 | | 4,2 |



263

Actividad contra el Aphis fabae

5. La concentración necesaria para obtener un coeficiente de mortalidad del 95% en plantas de ensayo infestadas con hembras ápteras partogenéticas de Aphis fabae, alimentadas con luz artificial y tratando, en condiciones normalizadas, con dispersiones acuosas de los productos activos adecuadamente formulados, es como sigue:

| <u>Producto obtenido en el Ejemplo</u> | <u>Concentración p.p.m.</u> |
|--|-----------------------------|
| 1 | 5 |
| 2 | 7,2 |
| 3 | 5,6 |
| 4 | 4,3 |
| 5 | 2,2 |
| 6 | 3,6 |
| 7 | 19 |
| 8 | 3,4 |
| 9 | 4,5 |
| 10 | 4,8 |
| 11 | 4,7 |
| 12 | 8 |
| 13 | 6 |
| 14 | 3,6 |
| 15 | 1,4 |

Actividad contra el Tetranychus telarius por contacto:

10. La concentración necesaria para obtener un coeficiente de mortalidad del 95% en una población mixta de T. telarius con ácaros en diferentes fases de desarrollo, alimentada sobre habas, con luz artificial, y tratando las plantas, en condiciones normalizadas, con dispersiones acuosas de productos activos formulados convenientemente, es como sigue:

| <u>Producto obtenido en el Ejemplo</u> | <u>Concentración p.p.m.</u> |
|--|-----------------------------|
| 1 | 8 |
| 2 | 10 |
| 3 | 6,6 |
| 4 | 3,8 |
| 5 | 3,7 |
| 6 | 5 |
| 7 | 120 |
| 8 | 3,2 |
| 9 | 5,6 |



263850

| | |
|----|------|
| 10 | 9 |
| 11 | 7,5 |
| 12 | 13 |
| 13 | 1,3 |
| 14 | 0,65 |
| 15 | 0,85 |

Actividad contra el Aphis fabae por procedimiento sistemático radical.

La dosis necesaria para obtener un coeficiente de mortalidad del 95% al cabo de 6 días, en hembras ápteras partenogenéticas de A. Fabae alimentadas con luz artificial sobre plantas anchas de haba, teniendo el aparato radical inmerso en una dispersión acuosa del producto activo convenientemente formulado y evitando con medios adecuados una eventual acción sistemática, es la siguiente:

10.

| <u>Producto obtenido</u> <u>en el Ejemplo</u> | <u>Concentración</u> <u>p.p.m.</u> |
|--|---------------------------------------|
| 1 | 0,47 |
| 2 | 0,45 |
| 3 | 0,3 |
| 4 | 0,4 |
| 5 | 0,4 |
| 6 | 0,3 |
| 8 | 0,6 |
| 11 | 0,2 |
| 13 | 0,56 |
| 14 | 0,4 |

Actividad contra los huevos de Tetranychus telarius.

La concentración necesaria para obtener un 50% de no eclosión en los huevos de Tetranychus telarius puestos en plantas de haba, tratando los mismos, en condiciones normalizadas, con dispersiones acuosas de los productos activos, convenientemente formulados, es la siguiente:

| <u>Producto obtenido</u> <u>en el Ejemplo</u> | <u>Concentración</u> <u>p.p.m.</u> |
|--|---------------------------------------|
| 14 | 44 |
| 15 | 64 |



3356

Para productos que tienen R' diferente de R'', se efectuaron los siguientes ensayos de la actividad:

Actividad contra la mosca doméstica por aplicación tópica.

5. En ensayos de aplicación tópica, mediante microjeringa, de una solución acetónica de los productos activos en moscas domésticas de 5 días de edad, se obtuvieron a la 20ª hora los porcentajes medios de mortalidad expuestos en la Tabla 1:

T A B L A 1.

| Producto | Dosis γ/mosca | Porcentaje de mortalidad a la 20ª hora | DL 50 γ/mosca |
|---|------------------|--|------------------|
| N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 0,200 | 97 | 0,112 |
| | 0,150 | 76 | |
| | 0,112 | 46 | |
| | 0,084 | 24 | |
| N-etil-N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 1,77 | 100 | 1,1 |
| | 1,33 | 77 | |
| | 1,00 | 48 | |
| | 0,75 | 23 | |
| | 0,56 | 6 | |
| N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 3,00 | 100 | 1,25 |
| | 2,25 | 89 | |
| | 1,68 | 73 | |
| | 1,26 | 54 | |
| N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 4,00 | 100 | 1,3 |
| | 3,00 | 96 | |
| | 2,25 | 86 | |
| | 1,68 | 68 | |
| | 1,26 | 49 | |

Actividad contra el Aphis Fabae.

10.

Tratando por inmersión una población de hembras ápteras partenogénicas de Aphis fabae sobre plantas anchas de haba, en condiciones normales, con una dispersión acuosa de



263056

las sustancias que habían de examinarse, adecuadamente formuladas, se obtuvieron a la 24^a hora los porcentajes medios de mortalidad expuestos en la Tabla 2 (s.a. = sustancia activa).

T A B L A 2.

| Producto | Dosis p.p.m. de s.a | Porcentaje de mortalidad a la hora 201 | DL 95 p.p.m. |
|--|---------------------|--|--------------|
| N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 10,00 | 100 | 4,1 |
| | 5,00 | 98 | |
| | 2,50 | 67 | |
| | 1,25 | 32 | |
| | 0,62 | 2 | |
| N-etil-N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 10,00 | 100 | 7,6 |
| | 5,00 | 81 | |
| | 2,50 | 32 | |
| | 1,25 | 4 | |
| | | | |
| N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 10,00 | 100 | 4,3 |
| | 5,00 | 98 | |
| | 2,50 | 75 | |
| | 1,25 | 40 | |
| | 0,62 | 18 | |
| N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 5,00 | 100 | 2,2 |
| | 2,50 | 97 | |
| | 1,25 | 80 | |
| | | 40 | |
| | | | |

Actividad contra el Tetranychus telarius.

5. Tratando por inmersión una población mixta de ácaros adultos sobre plantas de haba, en condiciones normales, con una dispersión acuosa de las sustancias que habían de examinarse, convenientemente formuladas, se obtuvieron a la hora 24^a los porcentajes medios de mortalidad que figuran en la

10. Tabla 3.

203356



T A B L A 3.

| Producto | Dosis p.p.m. de s.a. | Porcentaje de mortali- dad a la hora 20 ^a . | DL 95 p.p.m. de s.a. |
|---|----------------------------|---|----------------------------|
| N-cianometilamida del ácido O-me- til-O-etil-ditiofosforilacético | 10,00 | 100 | 4 |
| | 5,00 | 98 | |
| | 2,50 | 80 | |
| | 1,25 | 12 | |
| N-etil-N-cianometilamida del áci- do O-metil-O-etilditiofosforilacé- tico | 10,00 | 100 | 4,1 |
| | 5,00 | 98 | |
| | 2,50 | 71 | |
| | 1,25 | 15 | |
| N-metil-N-beta-cianometilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforila- cético | 1,25 | 100 | 0,7 |
| | 0,62 | 92 | |
| | 0,31 | 59 | |
| | 0,16 | 15 | |
| | 0,08 | 0 | |
| N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosfori- lacético | 2,00 | 100 | 1 |
| | 1,00 | 95 | |
| | 0,50 | 64 | |
| | 0,25 | 13 | |

El tratamiento de los huevos de ácaros dió el por-
centaje de mortalidad que figuran en la Tabla 4.

T A B L A 4.

| Productos | Dosis p.p.m. de s.a. | Porcentaje de mortali- dad de hue- vos al 6. día | DL 50 p.p.m. de s.a. |
|--|----------------------------|--|----------------------------|
| N-cianometilamida del ácido O-metil- O-etil-ditiofosforilacético | 1000 | 79 | 770 |
| | 500 | 9 | |
| N-etil-N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 1000 | 26 | > 1000 |
| | 500 | 6 | |
| N-metil-N-beta-cianoetilamida del áci- do O-metil-O-etilditiofosforilacético | 1000 | 71 | 500 |
| | 100 | 11 | |
| N-(alfa-ciano)-isopropilamida del á- cido O-metil-O-etilditiofosforilacé- tico | 200 | 99 | 46 |
| | 100 | 90 | |
| | 50 | 53 | |
| | 25 | 19 | |



Actividad sistemática por absorción de la raíz

La porción hipogea de plantas jóvenes de haba infestada por áfidos (*aphis fabae*) se introduce en macetas de vidrio coloreado que contienen dispersiones acuosas del producto que se ha de ensayar. Las macetas se guardan en condiciones ambientes favorables a los insectos, durante 7 días, siguiendo cada día la mortalidad de los áfidos que viven en la parte epigea de las plantas y tomando la lectura definitiva al 7º día (véase la Tabla 5).

T A B L A 5.

| Productos | dosis p.p.m. de s.a. | Porcentaje de mortali- dad al 7º día | DL 95 p.p.m. de s.a. |
|--|----------------------------|---|----------------------------|
| N-cianometilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético | 0,250 | 100 | 0,2 |
| | 0,125 | 72 | |
| | 0,062 | 12 | |
| N-etil-N-cianometilamida del ácido O-metil-etilditiofosforilacético | 2,00 | 100 | 1 |
| | 1,00 | 95 | |
| | 0,50 | 51 | |
| | 0,25 | 10 | |
| N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 0,250 | 100 | 0,21 |
| | 0,125 | 77 | |
| | 0,062 | 30 | |
| | 0,031 | 4 | |
| N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etilditiofosforilacético | 1,000 | 100 | 0,3 |
| | 0,500 | 99 | |
| | 0,250 | 91 | |
| | 0,125 | 60 | |
| | 0,062 | 16 | |

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.

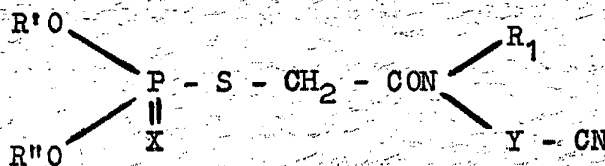


N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades italianas núms. 21 796/59 del 30 de Diciembre de 1959 y 7137 del 5 de Octubre de 1960 existiendo en ambas unidades de invención:

5.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de fosforina comprendidos en la fórmula general:



en la que R' y R'' son radicales alkilo de peso molecular bajo, siendo R' igual o distinto a R'',

10.

R₁ es hidrógeno o un radical alkilo de peso molecular bajo,

Y es una cadena corta, sencilla o ramificada, de hidrocarburo alifático, y

X es azufre u oxígeno,

15.

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de un ácido dialkiltio- o dialkilditio-fosfórico de la fórmula



en la que R y X tienen el significado indicado antes y Me es



3356

un metal alcalino o amónico, con una alkilamida de un ácido acético monohalogenado de la fórmula general:



en la que R₁ e Y tienen el significado indicado antes y Hal representa un halógeno.

- 5. 2. Procedimiento para la preparación de N-cianoalkilamidas de un ácido O,O-dialkilditiofosforilacético en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque R' y R'' son grupos metilo.
- 10. 3. Procedimiento para la preparación de N-cianoalkilamidas de ácido O,O-dialkilditiofosforilacético en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque R' y R'' son grupos etilo.
- 15. 4. Procedimiento para la preparación de N-cianoalkilamidas de un ácido O,O-dialkilditiofosforilacético, caracterizado porque R' es un grupo metilo y R'' es un grupo etilo.
- 20. 5. Procedimiento para la preparación de N-alkilamidas de ácido O,O-dialkilditio- o fosforilacético en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque R₁ se escoge en el grupo constituido por hidrógeno, metilo y etilo.
- 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-metil-N-cianometilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético.
- 25. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-cianometilamida del ácido O,O-dimetilditiofosforilacético.



263056

8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-etil-N-cianometilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético.
9. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O,O-dietilditiofosforilacético.
10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O,O-dietilmonotiofosforilacético.
11. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-ciano-metilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético.
12. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-etil-N-ciano-metilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético.
13. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-metil-N-beta-cianoetilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético.
14. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, para la preparación de N-(alfa-ciano)-isopropilamida del ácido O-metil-O-etil-ditiofosforilacético.
15. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse en presencia de un disolvente de uno, por lo menos, de los reactivos.
16. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por ser el disolvente una cetona alifática de peso molecular bajo.
17. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse a temperatura entre 10° y 100°C, de preferencia entre la temperatura ambiente y 60°C.



263356

18. Procedimiento para la preparacion de esteres de fosforina.

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

5.

Madrid, a 29 de Diciembre de 1960.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

J. J. ISEBEN
P.P.

tr:sb.
pp.rm.