

266217

P.- 20.962

Pos-1428 Sumitomo

266217

REHECHA I



16 DIC. 1961

16 DIC. 1961

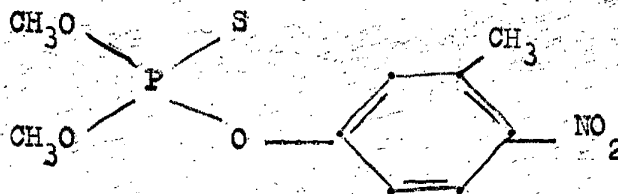
MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de  
PATENTE DE INVENCION  
formulada el 1 de Abril de 1.961, con el núm. 266.217  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD., entidad japonesa, establecida en 22, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japon, por:

"UN METODO DE PREPARAR ESTERES ORGANO-FOSFORICOS"

El presente invento se refiere a un nuevo éster de ácido organo-fosfórico y a la composición insecticida que le contiene. Más particularmente, el invento se refiere a tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil) de la fórmula siguiente:





y a la composición insecticida, de baja toxicidad, que contiene dicho compuesto como ingrediente activo esencial. Además, el presente invento se refiere al método de fabricación del compuesto arriba mencionado que comprende

5 condensar clorotiofosfato de O,O-dimetilo y un compuesto seleccionado del grupo constituido por 3-metil-4-nitrofenol y sus sales de metal alcalino. Por otra parte, se refiere al método para exterminar insectos dañinos para la agricultura, especialmente los taladradores del acril,

10 por ejemplo, el "taladrador del tallo del arroz" (*Chilo suppressalis* WALKER), el "taladrador del arroz" (*Schoenobius incertellus* WALKER), el "taladrador del tallo purpurino" (*Sesamia inferens* WALKER), y otros (tal como *Chilo plejadellus* ZINCK, *Chilotrea polychrysa* MEYR., *Scirpophaga albinella* CRAMER, *Scirpophaga innotata* WALKER, *Eldana dichromellus* WALKER, y *Elaemopalpus lignosellus* ZELLER), e insectos dañinos para la salud, especialmente la mosca doméstica (*Mosca doméstica* LINNE), y su larva, etc.

Según esto, un objeto del presente invento es proporcionar un nuevo éster de ácido organo-fosfórico que

20 es muy útil como ingrediente activo esencial de composición pesticida y además se caracteriza por su baja toxicidad. Otro objeto del invento es proporcionar una composición insecticida adecuada para usos agrícolas y sanitarios que tiene un orden de toxicidad extraordinariamente bajo frente a los animales de sangre calientes, - pero posee un grado de actividad insecticida muy elevado en comparación con el de los insecticidas corrientes. Otro objeto adicional del presente invento es proporcionar

25 un método para exterminar varias clases de plagas

30

266217



dañinas para la agricultura y para la salud, mientras el uso del compuesto arriba mencionado. Otros objetos y ventajas, se deducirán de modo evidente de la descripción que sigue.

5           Es bien sabido que los ésteres de ácido órgano-fosfórico que contienen un radical 4-nitrofenilo poseen un elevado grado de actividad insecticida y, por tanto, son muy útiles como ingrediente activo de productos químicos agrícolas. Sin embargo, tienen al mismo tiempo, un gra-

10           do muy elevado de toxicidad frente a los animales de sangre caliente y, ciertamente, esto es el punto débil de estos compuestos. Por consiguiente, se han hecho muchos intentos para encontrar el compuesto que tuviera menor toxicidad y mayor actividad insecticida por los investiga-

15           dores americanos y elementos alemanes, habiendo conducido estos esfuerzos al descubrimiento del Chlo thion - (Farbenfabriken Bayer A.G.) y Dicapthon (American Cyanamid Co.). Sin embargo, estos compuestos insecticidas denominados de baja toxicidad tienen en realidad un cuer-

20           to grado de baja toxicidad pero, al mismo tiempo, no son totalmente útiles, ya que sus actividades insecticidas son hasta cierto punto menores.

25           Los inventores presentes han realizado varios estudios con el fin de obtener el compuesto que posea una baja toxicidad y también un alto grado de actividad insecticida, ya que un compuesto de esta naturaleza se desea con gran interés en los distritos productores de arroz. En cuanto a los resultados, los inventores han conseguido la obtención del presente compuesto que tiene no sola-

30           mente la toxicidad extremadamente baja sino también la ac-

268217



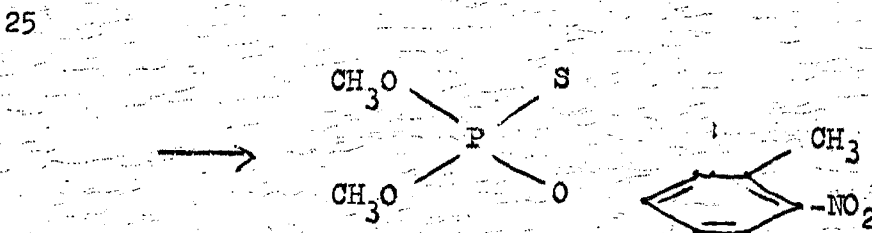
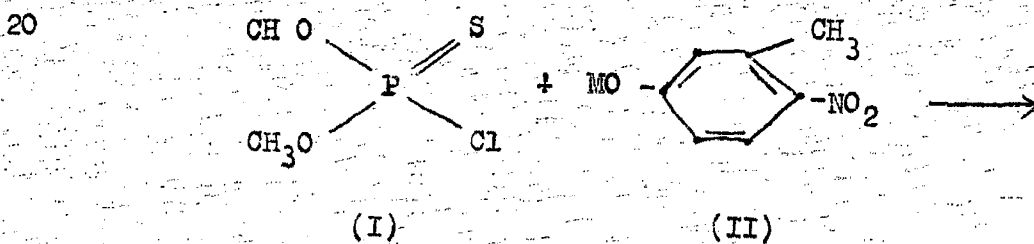
5 tividad superior frente a los insectos en comparación  
con cualquiera de los compuestos insecticidas corrientes. En concreto, compuestos tales como paration, metil  
paration, EPN (du Pont de Nemours, E.I. and Co.) y Dip-  
10 terex (Farbenfabriken Bayer A.G.) se han utilizado mo-  
dernamente como Agentes contra los taladradores del  
arroz. Sin embargo, aún cuando los tres compuestos an-  
tes citados poseen desde luego las actividades insecti-  
cidas superiores contra taladradores del arroz, tienen,  
15 al mismo tiempo, el alto grado de toxicidades frente  
a los animales de sangre caliente, incluyendo los seres  
humanos, siendo por ejemplo el valor  $DL_{50}$  para toxicidad  
oral ratón, de Parathion de 6-10 mg/kg de peso cor-  
poral y por consiguiente, hay que prestar gran atención  
20 y manejar con cuidado las composiciones insecticidas que  
contienen estos compuestos. Por otra parte, es cierto que  
el Dipterex tiene una toxicidad considerablemente menor  
frente a los animales de sangre caliente, pero la acti-  
vidad insecticida de este compuesto es inferior en pro-  
25 porción que la de los tres compuestos arriba menciona-  
dos. En términos generales, sería necesaria una cantidad  
doble o triple que de los primeros compuestos para con-  
seguir el mismo grado de control de los taladradores del  
arroz con el último compuesto. Una cantidad tan excesiva  
30 no sería tolerable desde el punto de vista económico.  
Como consecuencia, a pesar de la extrema toxicidad frente  
a los animales de sangre caliente, las preparaciones de  
paration se han utilizado corrientemente como agentes ex-  
terminador de los taladradores del arroz hasta esta fe-  
cha. Sin embargo, el compuesto presente del invento po-

266217



see, como se describe detalladamente más adelante, un efecto tóxico unas 100 veces menor que el del paration y varias veces menor que el del Dipterex (por ejemplo, la toxicidad oral frente a ratón, valor DL<sub>50</sub>, es 700-5 900 mg/kg. de peso corporal), de manera que puede decirse que el compuesto es sustancialmente no tóxico. Además, según se describe detalladamente más adelante con valores numéricos, la eficiencia del compuesto frente a los taladradores del arroz no es en modo alguno inferior al paration; por consiguiente, puede decirse 10 que el problema de controlar los taladradores del arroz ha encontrado una solución perfecta por el hecho de la aparición del presente invento.

El tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitro-15 fenilo) del presente invento es un compuesto nuevo, desconocido en la bibliografía hasta ahora publicada. Para obtener el compuesto de acuerdo con el método del invento, según se indica en el siguiente esquema de reacción:



30

266217



(donde M. representa hidrógeno o un átomo de metal alcalino), se condensa clorotionofosfato de O,O-dimetilo (I) con un compuesto seleccionado del grupo constituido por 3-metil-4-nitrofenol y sus sales de metal alcalino (II).

El clorotionofosfato de O,O-dimetilo utilizado en el presente procedimiento como materia prima es el compuesto líquido conocido y posee la característica de p. eb. 66° C./16 mm. Hg. El 3-metil-4-nitrofenol utilizado como otra de las materias primas se prepara también por cualquier método como por ejemplo, por el método descrito en J. Chem. Soc., 1924, 125, 307, y este compuesto puede convertirse fácilmente en sales, haciendo reaccionar el fenol con un compuesto tal como hidróxido alcalino, carbonato alcalino, metales alcalinos y alcoholatos de metal alcalino, en agua o en un disolvente orgánico. En cuanto al álcali, es preferible el sodio o el potasio.

En el método de este invento, la reacción de condensación de estas materias primas puede realizarse satisfactoriamente mezclando ambas partes en la relación de pesos moleculares iguales, por lo menos, o, si es posible, con exceso de clorotionofosfato de O,O-dimetilo. En este caso, es preferible realizar la reacción en un disolvente orgánico inerte usando cantidades casi equimolares de los dos compuestos mencionados, en general. Es decir, cuando se mezcla clorotionofosfato de O,O-dimetilo con 3-metil-4-nitrofenolato de metal alcalino, en un disolvente orgánico inerte, y luego se calienta, tiene lugar una reacción de "des-cloruración" de metal

266217



alcalino, y el compuesto de este invento puede producirse como resultado. Cuando se utiliza 3-metil-4-nitrofenol libre, en lugar del mencionado 3-metil-4-nitrofenolato de metal alcalino, la reacción presente transcurre de acuerdo con la denominada reacción de "des-hidrocloración", y en tal caso, dicha reacción puede realizarse preferiblemente en presencia de un agente desacidificador bien conocido, por ejemplo, tal como bases orgánicas como piridinas y dietilamina, carbonatos de metal alcalino y bicarbonato de metal alcalino. El disolvente orgánico inerte utilizado en la presente reacción puede abarcar cualquier clase de disolvente bien conocido, a condición de que no incluya en la presente reacción; por ejemplo, disolventes hidrocarbonados, disolventes hidrocarbonados halogenados, alcoholes, cetonas y éteres. Aunque la presente reacción puede transcurrir dejando simplemente la mezcla de reacción en reposo a la temperatura ambiente durante un tiempo prolongado, es preferible, en general, calentar la mezcla, por ejemplo, a una cierta temperatura inferior a la del punto de ebullición del disolvente indicado. Además, la presente reacción se realiza preferiblemente en presencia de un catalizador, tal como polvo de cobre y sales cuprosas, con buen rendimiento.

Quando la reacción ha terminado, se separa por filtración el cloruro de metal alcalino o el clorhidrato de base orgánica precipitados; o bien, se añaden cantidades adecuadas de agua sobre la mezcla de reacción para disolver las sales resultantes como productos secundarios, y se separa la capa acuosa, evaporando



263217

16

luego la capa orgánica en vacío para obtener en forma de residuo el compuesto buscado. Por el procedimiento, mencionado puede obtenerse un compuesto suficientemente purificado para la mayoría de las aplicaciones prácticas pero, si es necesario, el compuesto así obtenido puede purificarse más destilando en vacío y/o por cromatografía en columna. En general, como el compuesto presente está acompañado con algunos productos de descomposición térmica, puede ser práctico usarle sin dicha purificación.

El tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) así obtenido del presente invento es un producto aceitoso de color amarillo que tiene propiedades físicas tales como un índice de refracción  $n_D^{31}$  1,5498 y p. eb. 140-145° C/0,1 mm. Hg (con descomposición), y este compuesto es muy soluble en alcoholes, éteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos, difícilmente soluble en hidrocarburos alifáticos e insoluble en agua.

A continuación se describe la toxicidad del tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) de este invento. La toxicidad (valor  $DL_{50}$ ) frente a ratón, del presente compuesto se compara con la de paratión, variando sus modos de administración. Los resultados se indican en la tabla I que sigue.



266217

16

Tabla I

<u>Modo de administración</u>	<u>Compuesto del invento</u>	<u>Paration</u>
Administración oral	870 mg/kg	9,5 mg/kg
administración subcutánea	1.000 mg/kg	11,5 mg/kg
administración intraperitoneal	280 mg/kg	6,0 mg/kg.
aplicación dérmica	>3.000 mg/kg	120 mg/kg

5

10

La tabla 2 que sigue indica los valores tóxicos del compuesto del presente invento y de paration, usando varias clases de animales testigos por administración oral (DL<sub>50</sub>. mg/kg. de peso corporal).

Tabla 2

15

<u>Animal</u>	<u>Compuesto del invento</u>	<u>Paration</u>
ratas	♂ 242, ♀ 433	8,5
cobayos	1833	12,5
gatos	142,3	0,93

20

Además, por la tabla 3, que se da a continuación, se apreciará una característica notable de baja toxicidad del presente compuesto. En la tabla 3 se indican los valores tóxicos frente a ratón y las eficacias relativas frente al taladrador del tallo del arroz (*Chilo suppressalis* Walker) del compuesto del presente invento y de los insecticidas conocidos que se utilizan en la práctica.

25

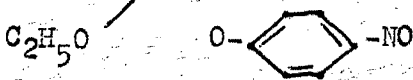
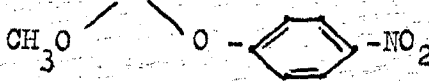
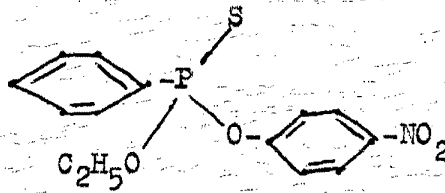
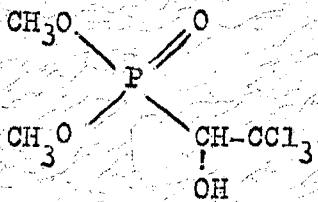
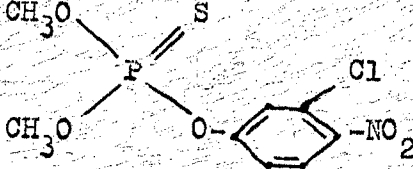
30



266217

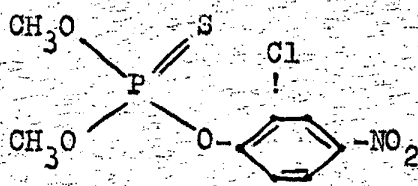
16

Tabla 3

	Compuesto (nombre)	Toxicidad oral frente a ratón DL <sub>50</sub> mg/kg.	Eficacia relativa frente al taladrador del tallo del arroz (&)
5	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ 	6-10	100
	(parathion)		
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ 	20-30	100
	(metil parahtion)		
15		15-20	90
	(EPN)		
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ 	300-400	50
	(Dipterex)		
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ 	300-350	25
	(chlorthion)		



266217 16

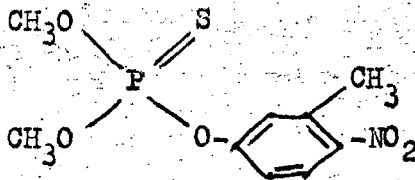


300-350

50

(Dicapthon)

5



700-900

100

(Compuesto del invento)

10

8) "La eficacia relativa frente al taladrador del tallo del arroz" se determinó por el llamado ensayo en pote o tiesto, rociando el medio de ensayo frente a las larvas del insecto de segunda generación, y cada valor se estableció comparando la eficacia del compuesto testigo frente al taladrador del tallo del arroz con la del paration (= 100). El ensayo entiesto se realizó de la manera siguiente. Las plantas de arroz, a los 45-50 días de haber sido plantadas, a un tiesto de porcelana (cuya área superficial era de 1/500 áreas) y, después de dejar pasar 60-70 días, más las plantas se trabajan con los huevos de taladrador de tallo del arroz. Los tiestos así tratados se dejaban en una cámara de incubación. Al cabo de 4 días de salir los insectos, cada tiesto se rociaba con una emulsión del compuesto testigo obtenida por dilución de una composición de concentrado emulsificable al 50% (constituida por 50 partes de ingrediente activo, 35 partes de Triton X-100 (un polietilenoglicol nonilfeniléter, fabricado por Room & Haas Co., U.S.A.) y 15 partes de xi-

15

20

25

30



266217 167

leno, en peso) con agua.

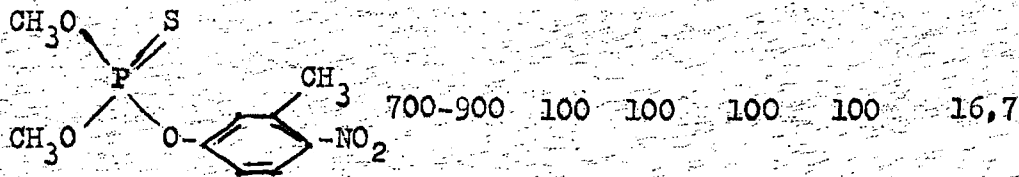
Cambiando la concentración de la solución a emplear, se determinaron los valores numéricos necesarios para matar 85% de los insectos, y se calculó la eficacia comparativa para cada compuesto. Estos ensayos se repitieron 5 veces con cada compuesto, calculándose sus valores medios.

El tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) del presente invento ocupa una posición especial entre otros isómeros, homólogos y análogos del compuesto en cuanto a correlación de la toxicidad y la actividad insecticida. Estos hechos se ponen de manifiesto en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

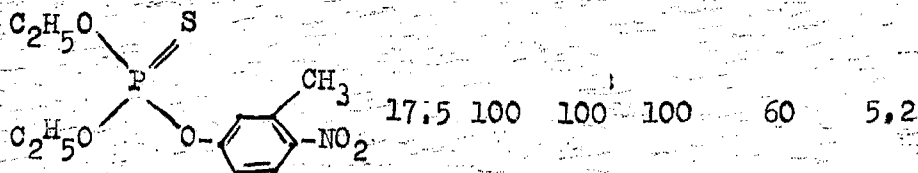
Compuesto	Toxicidad oral frente a ratón DL <sub>50</sub> (mg./kg.)	Larvas en hibernación del taledrador de talle del arroz, método tópico (&&). 20 y/ 6,7 2 y/ 0,67 y/ larva y/ lar- lar- va.	Gorgojos de habas "Azuki", baño, CL <sub>50</sub> (ppm) (&&&)
-----------	--	---	---

20



25

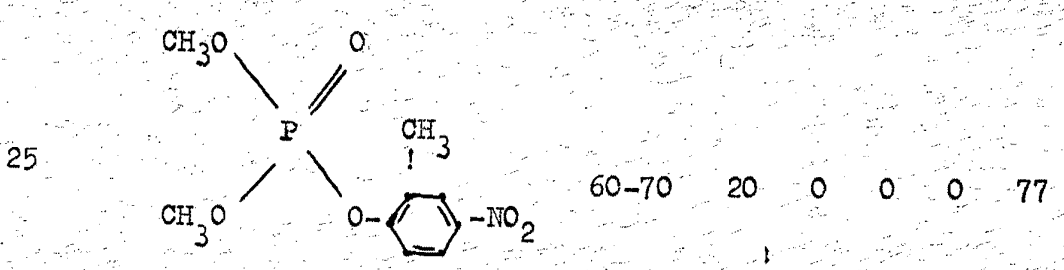
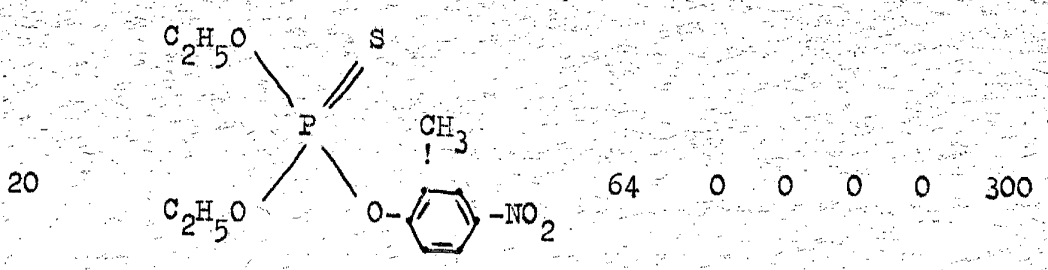
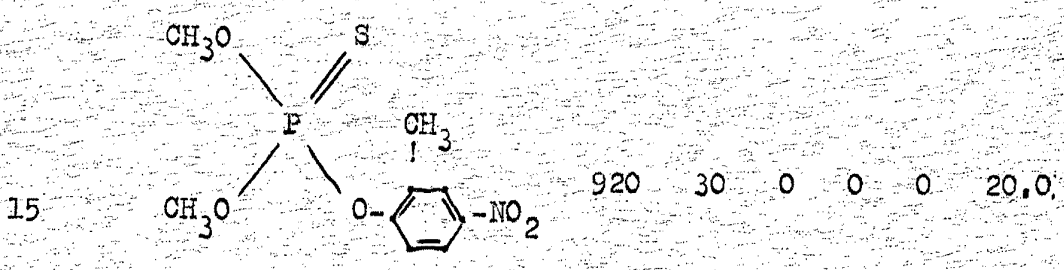
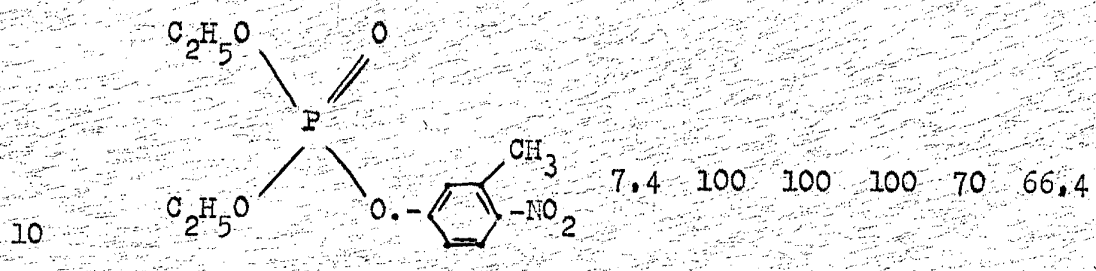
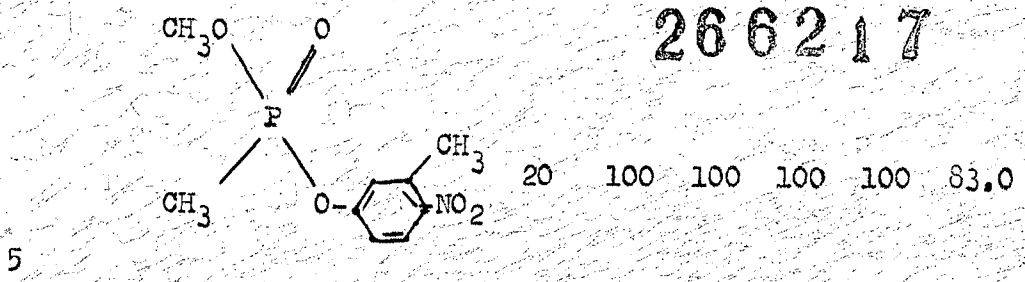
(compuesto del invento)



30



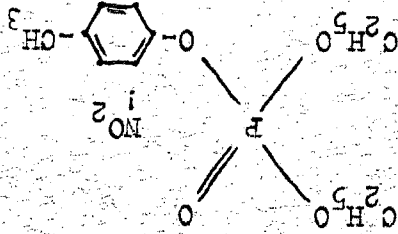
266217



30

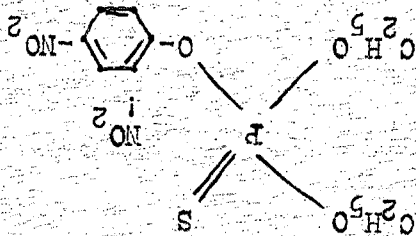
30

72 100 70 40 0 no efectivo



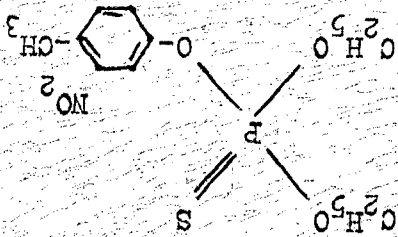
25

530 0 0 0 0 no efectivo



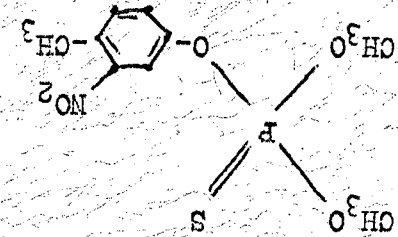
20

54 80 30 0 0 1540



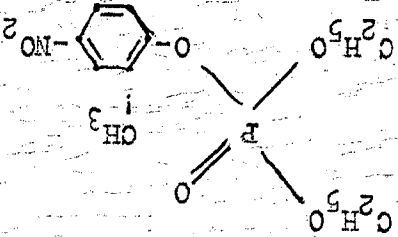
15

890 70 30 0 0 4170



10

40 0 0 0 0 450



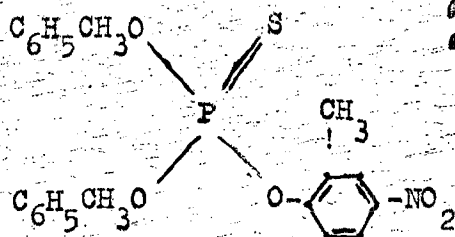
5

266217  
163



266217

16 D



1000 0 0 0 0 no efectivo

5

§§) El ensayo tópico se realizó usando larvas en hibernación de taladrador del tallo del arroz del modo siguiente. Cada compuesto se disolvía en acetona para preparar una serie de soluciones acetónicas que contenían

10

de 0,067 a 2% del compuesto citado (gr./cc.). Cada 1/1000 cc. de la mencionada solución se aplicaba al cuerpo de la larva por medio de una jeringa micrométrica y, después de dejarla en reposo durante 3 días a 25° C., se observaba su estado de muerte o de supervivencia.

15

Las larvas utilizadas en este ensayo tenían casi los mismos pesos corporales comprendidos entre 80 y 90 mg., y cada solución se aplicaba a un grupo de 20 de estas larvas, con el fin de calcular la media fatal por ciento.

20

&&&) El ensayo de baño se realizó usando gorgojos de haba "Azuki" como sigue. Se preparó un concentrado emulsificable que tenía la misma composición que la del ensayo en tiesto arriba mencionado (veáanse la tabla 3) sobre cada compuesto, y el concentrado se diluyó con agua para obtener varias concentraciones de las emulsiones de ensayo (aproximadamente 1/100-1/100.000). En estas emulsiones, cada grupo de 30 gorgojos se bañaba durante 1 minuto y luego se trasladaba a una placa Petri que tenía en el fondo una hoja de papel de filtro.

25

30



16

5 Después de dejar en reposo durante la noche a 25° C., se contaban los números de muertes y de gorgojos supervivientes. Este experimento se triplicaba y el valor CL<sub>50</sub> se calculaba basándose en la concentración utilizada y las suertes por ciento, en cada compuesto.

10 La tabla 5 que se da a continuación muestra las eficacias comparativas frente a taladrador del tallo del arroz del compuesto del invento y de los compuestos insecticidas típicos utilizados actualmente, con más detalle.

Tabla 5

15 Aplicación tópica frente a larvas en hibernación de taladrador del tallo del arroz (&&).

	<u>20<math>\delta</math>/larva</u>	<u>6.7<math>\delta</math>/larva</u>	<u>2<math>\delta</math>/larva</u>	<u>0.67<math>\delta</math>/larva</u>	<u>0.2<math>\delta</math>/larva</u>
Compuesto del invento	100	100	100	100	60
paration	100	100	100	90	50

20 Ensayo en tiesto frente a larvas de segunda generación de taladrador del tallo del arroz.

(rociando contra el taladrador introducido en una planta de arroz)

		<u>1/1000</u>	<u>1/2000</u>	<u>1/4000</u>
25 rociado 2 días después de la intrusión	Compuesto del invento	99.7	99.8	95.2
	Dipterex	99.4	88.7	92.1
	paration	99.5	87.0	86.4

30

266217

16



rociado 3 días después de la intrusión	compuesto del invento	98,6	96,5	86,5
	Dipterex	98,5	98,5	82,6
	Paration	100	100	95,4

5

rociado 8 días después de la intrusión	compuesto del invento	100	100	-
	Dipterex	80,0	63,5	-
	paration	91,5	55,6	-

10

Aparte de contra el taladrador del tallo del arroz, el compuesto del presente invento posee también una eficacia excelente frente al "taladrador del arroz", el taladrador del tallo purpurino y otros taladradores que atacan a la planta del arroz. Aunque el compuesto y

15

la composición del presente invento muestran, según se ha descrito anteriormente, una practicabilidad notable para el control de taladradores del arroz en comparación con la de cualquiera de los otros insecticidas corrientes, tienen además eficacias superiores

20

frente a las plagas agrícolas comunes pertenecientes a órdenes tales como Lepidópteros, Dípteros, Hemípteros, Sifonópteros, Ortópteros y Coleópteros y otras varias plagas contra la salud.

25

Con el fin de aclarar la efectividad del compuesto del presente invento frente a las plagas contra la salud, la tabla 6 muestra las eficacias comparativas frente a la mosca doméstica y su larva (cresa), del compuesto y de los insecticidas poco tóxicos utilizados corrientemente. En este ensayo, se preparó un concen-

30

trado emulsificable mezclando 50 partes en peso de un

266217

16



ingrediente activo. 30 partes en peso de Triton X-100  
y 20 partes en peso de xileno. y el concentrado se di-  
luyó con agua para obtener una emulsión de ensayo.



16 DIC 1970  
266217

Compuesto del invento	Concentraci gr/100 cc. (&&&)	generativo (&&&&&&)	Después de 3 días	Después de 4 días	Después de 7 días
Compuesto del invento	0.25		81.3	73.0	15.1
Malation	1.00		43.0	36.9	12.8
Diazinon	0.125		91.3	87.2	50.0
Dipterex	0.5		25.2	8.2	-
DDVP	0.5		8.2	--	-
Baytex	0.125		64.4	73.2	12.1
Dicaption	0.25		52.6	44.6	12.3
Dimetoato	0.0312		00	98.5	65.3
Sin tratar	-		2.0	2.3	2.1

266217 16



(&&&). La concentración, gr./100 cc., indica las cantidades (gr) del ingrediente activo contenido en 100 cc. de la emulsión de ensayo, y estos valores indicados en este apartado se eligieron convenientemente de manera que la muerte % de cresa llegase a más de 90%.

(&&&&) Mediante el método de torre de sedimentación (véase Bull. Ent. Res. 14, 223 (1924).

(&&&&&) Por medio del método "del vaso de precipitación" Es decir un suelo de cultivo de mosca doméstica se colocó en un vaso de precipitados que tenía un diámetro interno de unos 9 cm. y una altura de unos 10 cm., y se soplaron sobre el mismo huevos de mosca doméstica. Dos días después, se roció 1 cc. de la emulsión de ensayo sobre la superficie del suelo, y después de 7 días de dejar en reposo, se calcularon las muertes y los números de supervivencia de las larvas (cresas).

(&&&&&&) Se colocaron aproximadamente 300 gr. de medio de cultivo madurado para la larva (cresa) de mosca doméstica, en una placa o capsula que tenía un diámetro interno de unos 15 cm. y una altura de unos 8 cm., y se añadieron sobre la misma 5 gr. de azúcar mezclando bien, sobre la cápsula, que se consideraba como un lugar generativo artificial, se roció 1 cc. de la emulsión de ensayo. Después de esto, se ponían moscas adultas cada día y se observaban sus estados de vitalidad. Este experimento se refiere a la efectividad residual del compuesto que se ensaya.

La Tabla 7 siguiente muestra la actividad insecticida del compuesto del invento frente a otras plagas



distintas de los insectos nocivos descritos arriba.

Tabla 7

	Plaga	Coseche	Formulación	Concentración del ingrediente real (kg/l)	Tipo de Efecto aplicación
5	Afido del Crisantemo	Crisantemo	50.E	1/16.000	rociado 100% muertes
10	Afido del melocotón verde	rábano	50.E	1/16.000	" "
	Come-hoja verde	arroz	"	1/2000	" "
	come-hoja arroz-verde.	arroz	"	1/6.000	" "
15	Escarabajo del arroz	arroz	"	1/2.000	" "
	Gusano de la col - corriente	col	"	1/4.000	rociado efectivo foliar 10 días después

(50.E significa un concentrado emulsificable que contiene 50 partes en peso del compuesto del invento, 20 partes en peso de xileno, y 30 partes en peso de Triton X-100 [un polietileno glicol monilfenil éter, fabricado por Room & Haas Co.]).

Para aplicar en la práctica el tionofosfato de 25 O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) del presente invento, pueden combinarse varios vehículos inertes con el mismo para preparar una composición insecticida que contiene una cantidad tóxica del citado compuesto. En cuanto a tales composiciones, puede incluirse 30 formulaciones tales como emulsión, suspensión, polvo



266217

1800

y aceite.

La preparación emulsificada del compuesto del invento puede prepararse, por ejemplo, mezclando el compuesto con un disolvente orgánico y un agente tensioactivo en una proporción adecuada para hacer un concentrado emulsificable y diluyendo el concentrado así obtenido con agua en el momento del uso práctico. En cuanto al disolvente orgánico, puede utilizarse preferiblemente un hidrocarburo aromático tal como benceno y xileno, y en cuanto al agente tensioactivo, pueden emplearse casi todas las clases de agentes tensioactivos no-iónicos satisfactoriamente. La relación de mezclado de estos ingredientes puede seleccionarse libremente según el material a utilizar y el objeto de la preparación. Sin embargo, en general, pueden combinarse adecuadamente 50 partes en peso del compuesto del presente invento con 20 partes en peso de un disolvente y 30 partes en peso de un agente tensioactivo para obtener un buen concentrado emulsificable. En algunos casos el compuesto del presente invento puede combinarse simplemente con un agente tensioactivo no-iónico para obtener un concentrado emulsificable. En el momento de aplicación práctica, el citado concentrado se diluirá con una cantidad adecuada de agua para obtener emulsión y la emulsión así obtenida se rociará directamente.

En el caso de polvo mojable, el compuesto del presente invento se mezcla con un agente tensioactivo no-iónico en una proporción adecuada y luego se combina con un vehículo en polvo. En cuanto al agente ten-

268217 16 DIC



sioactivo, pueden emplearse satisfactoriamente casi todas las clases de agentes tensioactivos no-iónicos, y en cuanto al vehículo en polvo, pueden utilizarse vehículos tales como talco, caolín, bentonita, tierra de diatomeas y arcilla ácida del Japón. En cuanto el vehículo en polvo mencionado, es preferido usar un vehículo que tenga más de 200 mallas de tamaño de partícula. La relación de mezclado de estos ingredientes en el polvo mojable dicho puede determinarse preferiblemente de manera que contenga de 5 a 25% en peso del compuesto del presente invento, de 5 a 10% en peso del agente tensioactivo y el % en peso restante del vehículo pulverulento, pero esta relación puede variarse libremente de acuerdo con los objetos de aplicación de la preparación. Puede prepararse fácilmente una suspensión adecuada para uso práctico a partir de dicho polvo mojable poniéndole simplemente en agua.

Quando se mezcla una cantidad adecuada del presente compuesto con un vehículo pulverulento, puede obtenerse una formulación en polvo. En este caso, puede prepararse mezclando ambas partes directamente, pero preferiblemente, el compuesto del presente invento puede disolverse en un disolvente que tenga un punto de ebullición menor y mezclar con el vehículo, seguido de destilación del disolvente para obtener la formulación en polvo. En dicha formulación en polvo, es preferida que contenga de 1 a 5% en peso del compuesto del invento. En cuanto al vehículo, puede utilizarse satisfactoriamente un material tal como se ha descrito ya bajo el apartado del polvo mojable, como vehículo pul-



266217

16 D

verulento.

5 Además, el compuesto del invento puede disolverse en un disolvente tal como queroseno desodorizado para obtener una preparación aceitosa que tenga una concentración adecuada. La solubilidad del compuesto presente en queroseno es tan pobre que puede usarse al mismo tiempo un co-disolvente en caso necesario. En cuanto al mencionado co-disolvente, puede emplearse preferiblemente un disolvente hidrocarbonado aromá-

10 tico, tal como benceno, xileno y metilnaftaleno.

En cuanto al método de fabricación del insecticida que contiene el compuesto de este invento, al lado de las recetas arriba descritas, se deducirá lógicamente por los expertos en esta técnica que puede utilizarse cualquier receta de acuerdo con los métodos comunes de preparación de insecticidas órgano-fosfóricos. Además, las composiciones insecticidas del presente invento pueden mezclarse satisfactoriamente con otro material tal como un ingrediente activo de otro tipo de insecticida, un componente fungicida y herbicida, siempre y cuando sea compatible con el compuesto del invento.

15

20

25 Cuando la composición insecticida arriba descrita del presente invento se utiliza prácticamente para matar insectos nocivos, se aplica la citada composición a los insectos de tal manera que entre en contacto con los insectos que se persiguen, una cantidad insecticida de tionofosfato de O,O-dimetil-O-(s-metil-4-nitrofenilo) del presente invento. Por ejemplo, en el caso de usar concentrado emulsificable de 50%, puede

30

266217



ser suficiente, para matar sustancialmente de modo perfecto los taladradores del arroz, emplear de 70 a 80 litros de emulsión diluida 1/2000 por 10 áreas contra las larvas de primera generación y emplear de 90 a 180 litros de emulsión diluida 1/1000 por 10 áreas contra las larvas de segunda generación. En el caso de formulación en polvo que contenga 1,5% del compuesto del presente invento, pueden aplicarse ventajosamente de 3 a 4 kg. de dicho polvo por 10 áreas contra las larvas de primera generación de taladradores del arroz y de 5 a 6 kg. por 10 áreas pueden ser suficientes contra las larvas de segunda generación. Y en el caso de usar polvo mojable que contenga 25% del compuesto del invento, puede ser adecuado la siguiente relación para controlar los taladradores del arroz; 70-80 litros de suspensión acuosa 1/1000 de dicho polvo mojable por 10 áreas contra las larvas de primera generación y 90-180 litros de suspensión acuosa 1/500 por 10 áreas contra las larvas de segunda generación de taladradores del arroz.

El presente invento se ilustrará por los siguientes ejemplos, sin que, sin embargo, se limite a los mismos. A menos que se indique otra cosa, todas las partes representan pesos.

#### Ejemplo 1

Sobre una mezcla de 30,6 gr. de 3-metil-4-nitrofenol y 27,6 gr. de carbonato potásico anhidro, en 200 cc. de metil isobutil cetona, se añadieron gota a gota 32,2 gr. de clorotionofosfato de 0,0-dime-

26-6217 164



5 tilo, a 60° C. agitando. Después de terminado el goteo, del fosfato, se continuó agitando la mezcla durante 8 horas a 60-80° C para completar la reacción. Se añadió agua para disolver el compuesto inorgánico precipitado y la capa orgánica se separó, se lavó con agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de separar la metil isobutil cetona por destilación en vacío, se obtuvieron 48,8 gr. de producto aceitoso pardo rojizo. Para purificación adicional, se sometió el producto bruto a cromatografía en columna usando carbón activo y alúmina activa, obtenido un producto aceitoso amarillo pálido que tenía un índice de refracción  $n_D^{31}$  1.5498.

#### 15 Análisis

Calculado (para  $C_9H_{12}NO_5$  PS): P, 11,2; S, 11,6; N, 5,05%  
Encontrado : P, 11,3; S, 11,4; N, 5,11%

#### Ejemplo 2

20 Sobre una mezcla de 30,6 gr. de 3-metil-4-nitrofenol, 32,2 gr. de clorotiofosfato de O,O-dimetilo, y 0,1 gr. de cloruro cuproso en 100 ml. de tolueno calentado a 60° C, se añadieron 27,6 gr. de carbonato potásico en pequeños porciones. El agua resultante durante la reacción se separa por destilación azeotrópica con el tolueno junto con el dióxido de carbono resultante. Después de completada la reacción se trata el producto de reacción por el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, dando casi la misma cantidad

25

30 del producto buscado.



16

266217

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se empleó la cantidad correspondiente de 3-metil-4-nitrofenolato sódico en lugar de 3-metil-4-nitrofenol y carbonato potásico anhidro, y que se utilizó clorobenceno como disolvente, en lugar de la metil isobutil cetona. Se obtuvo el mismo resultado que para los Ejemplos anteriores.

Ejemplo 4

10

Se combinaron 50 partes de tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) con 35 partes de Triton X-100 (un polietileno glicol nonilfenil éter, fabricado por Rohm & Haas Co. U.S.A.) y 15 partes de xileno en el orden descrito para obtener un concentrado emulsificable uniforme. Las plantas de arroz, después de 20 días de su siembra, se transplantaron al tiesto "Wagner" que tenía un área superficial de 1/50.000 de 10 áreas; cada cuatro plantas en un pote. Después de 2 meses, estas plantas, se infestaron con taladradores del tallo del arroz y, 3 días después de la introducción de las plagas, se rociaron 10 cc. de emulsión diluida 1/1000 de dicho concentrado emulsificable 50%, por cada pote. Casi 100% de los taladradores intrusos de los tallos resultaron muertos en 3 días.

Ejemplo 5

Se disolvieron 1 y  $\frac{1}{2}$  partes de tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) en 20 partes de acetona y la solución acetónica se mezcló íntimamente

30

266217



5 con 98,5 partes de talco de 200 mallas. La evaporación del disolvente dió una formulación de polvo al 1,5 %. Las plantas de arroz que tenían las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, se trataron con huevos de taladradores del tallo del arroz, y 3 días después de su introducción, se dejó en reposo el pote en el espolvoreador "belljar" (jarro acampañado), se roció con 0,2 gr. del mencionado polvo, se sacaron después de 30 minutos y se dejaron solas. Casi 100 % de los taladradores intrusos en el tallo resultaron muertos en 3 días.

#### Ejemplo 6.

15 Se mezclaron íntimamente entre sí 30 partes de tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) y 10 partes de Triton X-100, y la mezcla combinada se añadió gota a gota sobre 60 partes de talco de 200 mallas en un molino de bolas y se molió con el mismo para obtener un polvo mojable. Sobre las plantas de arroz que se encontraban en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, se aplicaron huevos de taladradores del tallo del arroz, y después de 3 días de su introducción, se roció 10 cc. de suspensión acuosa 1/600 de dicho polvo, mojable, por cada pote. Casi 100% de los taladradores intrusos en el tallo resultaron muertos en 3 días.

#### Ejemplo 7

30 Se disolvió una parte y media de tionofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo) en 20 partes de

266217-16D



5 Versicol AR-50 (un tipo de disolvente hidrocarbonado  
aromático fabricado por Versicol Corp. U.S.A.) y so-  
bre la mezcla se añadieron 78,5 partes de Deobase (di-  
solvente hidrocarbonado desodorizado fabricado por L.  
Sonneborn & Sons, Inc. U.S.A.) para obtener una pre-  
paración aceitosa. Cuando se rociaron 60 cc. de dicho  
aceite sobre un metro cuadrado de los lugares favori-  
tos de las moscas tal como un terreno de vertedero,  
casi 100% de las crías de mosca desarrolladas allí  
10 murieron en 48 horas.

#### Ejemplo 8

15 Se realizaron ensayos en campo contra larvas de  
primera generación de taladradoras del tallo del arroz  
usando el concentrado emulsificable preparado como en  
el Ejemplo 4, y el concentrado emulsificable similar  
de paratión que tenía concentración de 50%. Los con-  
centrados emulsificables diluidos como se identifica  
en la siguiente tabla, se rociaron sobre arroz después  
20 de 20 días de su trasplante, siendo la cantidad rocia-  
da de 7 litros/área. Después de 2 semanas del rociado,  
se observó la efectividad, dando los resultados siguien-  
tes. El ensayo se triplicó y se calcularon los valores  
medios.

25

266217



Ingrediente	Número promedio de tallos por cepa	Número promedio de tallos dañados por cepa.	Por ciento de daños
-------------	------------------------------------	---	---------------------

	sin tratar	22.30	1.66	7.5
5	paration (1/4.000 kg/l.)	22.47	0.48	2.2
	compuesto del invento (1/2.000 kg./litro)	22.65	0.35	1.5
	lo mismo (1/4.000 kg/l.)	20.59	0.28	1.4

10 Ejemplo 9

Se realizaron ensayos en campo contra larvas de primera generación de taladradores del arroz usando el concentrado emulsificable preparado como en el Ejemplo 4, y los concentrados emulsificables similares de Dipterex y paration que tenían ambos concentración de 50%. Los concentrados emulsificables diluidos como se identifica en la tabla siguiente, se rociaron sobre arroz después de 20 días de su transplante, siendo la cantidad rociada de 7 litros/área. Después de 3 semanas del rociado, se observó la efectividad, dando los siguientes resultados. El ensayo se duplicó y se calcularon los valores medios.

Ingrediente	Número de larvas supervivientes por área.
25 Dipterex (1/1000kg/l.)	36.5
Paration (1/2000kg/l.)	10.5
Compuesto del invento (1/2.000 kg/litro)	5.5
Sin tratar	35.0

30



- N O T A -

16 DIC 26 62 17

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, en España son los siguientes:

10 1ª. - Un método de preparar ésteres organo-fosfóricos, que comprende condensar O,O-dimetil-clorotionofosfato y un compuesto representado por la fórmula



15 donde M se elige del grupo consistente en hidrógeno y metales alcalinos.

20 2ª. - Un método de preparar composiciones insecticidas, caracterizado porque a un portador inerte se le añade y se le mezcla, como ingrediente activo esencial, O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-tionofosfato.

25 3ª. - Un método de preparar composiciones insecticidas, que comprende incorporar a un vehículo apropiado, para formar una emulsión, una cantidad tóxica de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-tionofosfato.

30 4ª. - Un método de preparar composiciones insecticidas, que comprende poner en suspensión en agua un polvo humectante que contiene una cantidad tóxica de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-tionofosfato.

5ª. - Un método de matar insectos y larvas de insectos, que comprende poner en contacto los insectos o

266217

16 DIC



sus larvas con una cantidad insecticida de O,O-dimetil-  
O-(3-metil-4-nitrofenil)-tionofosfato.

6º. - Un método de preparar ésteres órgano-fos-  
fóricos.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 16 DIC. 1961

P. A.

Alberto de Elzabur  
Por Poder.