

306287



PATENTE DE INVENCION

1902. 1107

Memoria Descriptiva
sobre

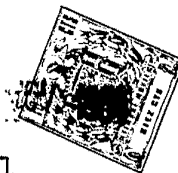
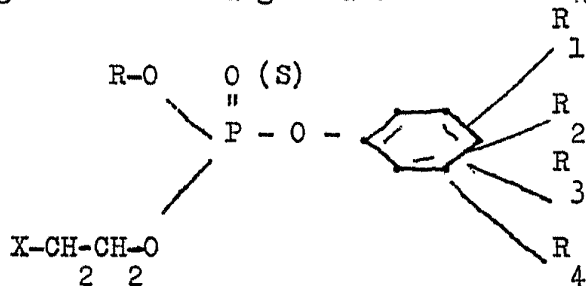
"Procedimiento para la preparación de productos acaricidas e insecticidas disimétricos".

Solicitante: PECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques, residente en 7, rue Lamennais, París 8^e, Francia.

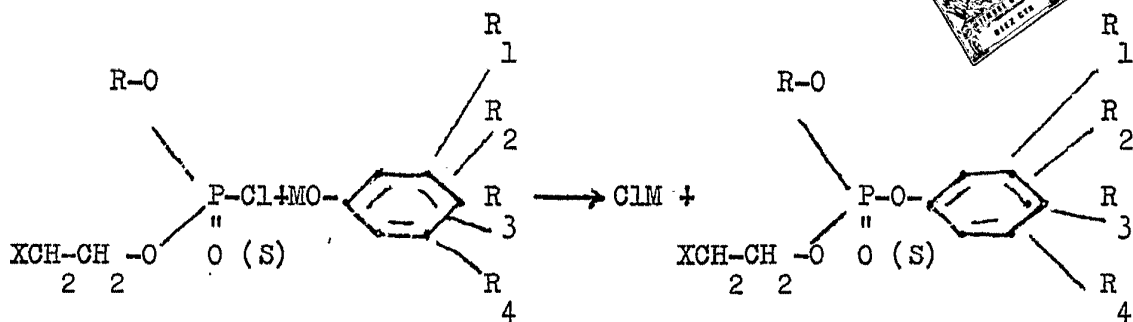
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos organo-fosforados disimétricos, dotados con propiedades insecticidas y acaricidas derivados de fenoles clorados o nitrados, que tienen la -

5.

siguiente fórmula general:



- en la que el heteroátomo doblemente enlazado a P puede ser de oxígeno o de azufre, X representa un átomo de cloro o de bromo, R representa un radical alcohilo no sustituido, de 11 átomos de carbono por lo menos, R₁ representa un radical electronegativo: Cl, Br ó NO₁, y R₂, R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno o un halógeno o un radical alcohilo de 5 átomos de carbono por lo menos, pudiendo variar el lugar de los sustitutivos R₁, R₂, R₃ y R₄ dentro del núcleo aromático.
5. Los productos obtenidos según este procedimiento, son de fuertes efectos insecticidas y acaricidas de uso agrícola o doméstico, cuyo elemento activo está constituido por los derivados órganofosforados anteriormente definidos.
10. La preparación de los compuestos fosforados según el objeto de la invención no ofrece dificultad. Puede condensarse el cloruro de ácido fosfórico sustituido por los radicales -R y -CH₂CH₂X con la sal alcalina de un fenol sustituido por los radicales elegidos:
- 15.
- 20.
- 25.



representando M un átomo de metal alcalino.

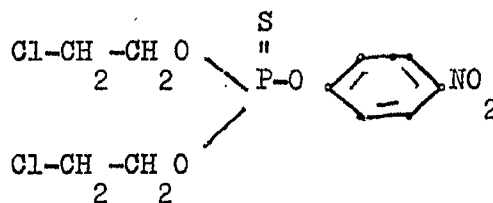
La condensación se provoca con el fenol sustituido no salificado, operando en presencia de un aceptor de ácido tal como la piridina.

5.

Los productos obtenidos son líquidos más o menos viscosos, de color ligeramente ambarino, que se utilizan en forma de solución o de emulsión según los procedimientos clásicos de formulación de los insecticidas.

10.

La eficacia de estos productos es superior a la de los derivados fosforados simétricos de fórmula parecida, como por ejemplo:



(USP 2.536.647)

15.

Los siguientes ejemplos se destinan a mostrar la eficacia de los compuestos pertenecientes a esta nueva clase de productos fosforados. No presentan carácter limitativo, siendo todos los productos obtenidos según la presente



invención aquellos que responden a la fórmula general citada insecticidas y acaricidas.

- Ejemplos: Se han determinado para insectos y ácaros las dosis de productos que exterminan por contacto una proporción determinada de los animales sometidos a experimentación.
- 5.

- En las orugas, se ha determinado la dosis mínima correspondiente a un resultado positivo por ingestión.
- 10.

- La siguiente tabla resume las observaciones referentes a distintos insecticidas y acaricidas correspondientes a la fórmula general anteriormente indicada. Esta tabla no presenta ningún carácter limitativo.
- 15.



TABLA I

Hetero-átomo enlazado a P.	R	X	R ₁ R ₂ R ₃ R ₄	Acción de contacto (mortalidad en %)		Ingestión
				Insectos	Acaros	Orugas
0	CH ₃	Cl	Cl (2) Cl (4) H H	50% (gorgojo) a 5.10 ⁻³	50 % a 10 ⁻⁴	pos. a 5.10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁴
0	C H ₂ 5	Cl	Cl (2) Cl (4) H H	50% (gorgojo) sup. 5.10 ⁻³	neg. a 10 ⁻³	pos. a 2.5.10 ⁻³ neg. a 5.10 ⁻⁴
0	CH ₃ 3-CH CH ₃	Cl	Cl (2) Cl (4) H H	85% (moscas) a 10 ⁻³ neg. a 5.10 ⁻⁴	neg. a 10 ⁻³	pos. a 2.5.10 ⁻³ neg. a 5.10 ⁻⁴
0	CH ₃	Cl	Cl (2) Cl (4) Cl (5) H	50% (gorgojo) entre 10 ⁻³ y 5.10 ⁻⁴	20 % a 10 ⁻⁴	pos. a 5.10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁴
0	CH ₃	Cl	NO (4) H ² H H	100% (gorgojo) a 5.10 ⁻⁵	100% a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵ neg. a 10 ⁻⁵
0	C H ₂ 5	Cl	NO (4) H ² H H	50% (gorgojo) a 2,5.10 ⁻⁵	80 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵ umbral a 5.10 ⁻⁶
0	CH CH CH ₃ 2 2	Cl	NO (4) H ² H H	55% (moscas) a 5.10 ⁻⁵	50% a 10 ⁻⁵ 20% a 10 ⁻⁶	pos. a 10 ⁻⁵

TABLA I



Hetero-átomo enlazado a P.	R	X	R ₁ R ₂ R ₃ R ₄	Acción de contacto (mortalidad en%)		Ingestión
				Insectos	Acaros	Orugas
O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cl	NO ₂ (4) H H H	100% a 5.10 ⁻⁴ (gorgojo) 20% a 10 ⁻⁴	100% a 10 ⁻³ 80% a 10 ⁻⁴ 50% a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵ neg. a 10 ⁻⁶
O	CH ₃	Cl	NO ₂ (4) CH ₃ ² (3) H H	50 % (gorgojo) entre 10 ⁻⁴ y 10 ⁻⁵	90 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵
O	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	Cl	NO ₂ (4) CH ₃ (3) H H	50 % (gorgojo) entre 10 ⁻⁴ y 5.10 ⁻⁴	100 % a 10 ⁻⁴ 0 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁴ y 10 ⁻⁵
O	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	Cl	NO ₂ (4) CH ₃ (3) H H	30 a 35 % a 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 25 % a 10 ⁻⁴	pos. a 5.10 ⁻⁴ umbral a 10 ⁻⁴
O	C ₄ H ₉ -n	Cl	NO ₂ (4) H H H	50 % (gorgojo) entre 10 ⁻³ y 5-10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 50 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵
O	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	Cl	NO ₂ (4) H H H	50 % (gorgojo) 10 ⁻³ y 5.10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 25 % a 10 ⁻⁴	pos. a 5.10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁴
S	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	Cl	NO ₂ (4) H H H	25% (gorgojo) a 5.10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 25 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵

306287



TABLA I

Hetero- átomo en lazado a P.	R	X	R 1 R 2 R 3 R 4	Acción de contacto (mortalidad en%)		Ingestión
				Insectos	Acaros	Orugas
				Gorgojo		
0	CH ₃	Cl	Cl (2) Cl (4) NO (6) H ₂	50 % a 7,5-10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 0 % a 10 ⁻⁴	pos. a 2,5.10 ⁻³ neg. a 5.10 ⁻⁴
0	CH ₃	Cl	Cl (2) Cl (4) Cl (5) NO ₂ (6)	50 % a 10 ⁻²	100 % a 10 ⁻⁴ 0 % a 10 ⁻⁵	neg. a 2,5.10 ⁻³
0	C ₂ H ₅	Br	NO ₂ (4) H H H	50 % entre 10 ⁻⁵ y 5.10 ⁻⁵	100 % a 5.10 ⁻⁵ 30 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵
0	C ₂ H ₅	Cl	Cl (2) Cl (4) NO ₂ (6) H	50% a 7,5 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻⁴ 0 % a 10 ⁻⁵	pos. a 5.10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁴
0	C ₂ H ₅	Cl	Cl (2) Cl (4) Cl (5) NO ₂ (6)	50 % a 2,5 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻⁴ 0 % a 10 ⁻⁵	pos. a 2,5 10 ⁻³ neg. a 5.10 ⁻⁴
0	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Br	NO ₂ (4) H H H	50 % entre 5.10 ⁻⁴ y 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 0 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵
0	nC ₈ H ₁₇	Cl	NO ₂ (4) H H H	50 % a 7,5 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 0 % a 10 ⁻⁴	pos. a 5.10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁴
S	C ₂ H ₅	Cl	NO ₂ (4) H H H	50 % entre 10 ⁻⁵ y 5.10 ⁻⁵	100 % a 10 ⁻⁴ 0 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵
S	nC ₃ H ₇	Cl	NO ₂ (4) H H H	0 % a 10 ⁻³	100 % a 10 ⁻³ 0 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵



TABLA I

Hetero- átomo en lazado a P.	R	X	R 1 R 2 R 3 R 4	Acción de contacto (mortalidad en%)		Ingestión
				Insectos	Acaros	Orugas
O	C ₂ H ₅	Cl	NO ₂ H H H	50 % a 2,5-10 ⁻⁵ gorgojo	80 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵ neg. a 10 ⁻⁶
S	C ₂ H ₅	Cl	NO ₂ H H H	50 % a 2,5-10 ⁻⁵ gorgojo	0 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵
O	CH ₃ CH ₂ CH ₂	Cl	NO ₂ H H H	50 % a 5-10 ⁻⁵ moscas	50 % a 10 ⁻⁵	pos. a 10 ⁻⁵
S	CH ₃ CH ₂ CH ₂	Cl	NO ₂ H H H	0 % a 10 ⁻³ moscas	0 % a 10 ⁻⁴	neg. a 10 ⁻⁵
O	n C ₄ H ₉	Cl	NO ₂ H H H	50 % entre 10 ⁻³ y 5. 10 ⁻³ gorgojo	50 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵
S	n C ₄ H ₉	Cl	NO ₂ H H H	25 % a 5. 10 ⁻³ gorgojo	25 % a 10 ⁻⁴	pos. a 10 ⁻⁴ neg. a 10 ⁻⁵

306237

N O T A



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las -
5. disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha
10. 22 de noviembre de 1.963, bajo el número PV. - 954.700, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo, lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente
15. de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS ACARICIDAS E INSECTICIDAS DISIMETRICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento para la preparación de productos acaricidas e insecticidas disimétricos, dotados con propiedades insecticidas y acaricidas, caracterizado porque el cloruro de un ácido fosfórico, sustituido por los radicales R y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ se condensa con la sal alcalina de un fenol sustituido por uno o varios radicales alcohólicos con menos de 5 átomos de carbono, siendo el radical R un alcoholilo con menos de 11 átomos de
25. carbono y X significando un halogeno, tal como cloro o bromo.
30. 2ª.- Procedimiento según la reivindi

305287

-10

21



cación anterior, caracterizado porque la condensación se efectúa con un fenol sustituido no salificado en presencia de un aceptor de ácido.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el aceptor de ácido es un piridina.

10. 4ª.- Procedimiento para la preparación de productos acaricidas e insecticidas disimétricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas - escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 NOV. 1964

PECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques,

L. GOMEZ ACEBO Y MODER