



PATENTE DE INVENCION

=====  
I.C.I. Case No. PP.16278  
=====

# *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS  
ORGANO-FOSFORICOS".

---

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en: Imperial Chemical House,  
Millbank, LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

---

Este invento se refiere a la fabricación  
de nuevos compuestos organo-fosfóricos, dotados de  
actividad pesticida.

De acuerdo con este invento, se proporcio-  
5. nan nuevos compuestos de lactona de fórmula:





- plados al átomo de fósforo del ácido, puede ponerse en reacción con una lactona que tenga un átomo de halógeno sustituible acoplado al átomo  $\alpha$  de carbono del anillo lactona en condiciones tales que el
5. haluro de hidrógeno que se forma en la reacción, se elimina en cuanto se produce. Esto puede realizarse insuflando un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno gaseoso a través de la mezcla de reacción, o llevando a cabo ésta en presencia de un aceptador de ácidos,
  10. por ejemplo, carbonato cálcico, carbonato sódico o acetato sódico. Una variante del método anterior comprende el poner una sal del ácido tióico en reacción con la halo-lactona. Las sales adecuadas, incluyen las sales de metales alcalinos, con preferencia las
  15. sales de sodio, aunque pueden usarse también las sales de amonio y las sales de aminas terciarias. Las sales pueden prepararse separadamente o formarse "in situ" tratando el ácido tióico con una base apropiada, antes de añadir la halo-lactona. Las lactonas que
  20. contienen un átomo de bromo como átomo halógeno sustituible, son especialmente convenientes para emplearse, aunque las cloro-lactonas son más satisfactorias para fines comerciales, ya que los compuestos resultantes son de preparación más económica. Otra variante del procedimiento que puede utilizarse, comprende
  25. el hacer reaccionar un derivado tióico de la lactona, con un "monohalidato" de fósforo pentavalente, adecuado. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de agua, o bien de un disolvente orgánico, por ejemplo,
  30. éter dietílico, benceno o tolueno. El empleo de alco-



- holes como disolventes, es posible, pero se evita a ser posible, a causa de su predisposición a dar lugar a reacciones secundarias con los compuestos. La reacción puede aplicarse a temperaturas susceptibles de variar entre amplios límites. En general se prefieren temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo, 40 a 80°C. Los compuestos son, corrientemente, aceites que pueden extraerse de la reacción, mediante técnicas convencionales. Así, si la reacción se realiza en medio acuoso, la mezcla de la misma puede extraerse con un disolvente insoluble en agua, que sea más volátil que el compuesto, separando la solución de la mezcla de reacción, y separando luego el disolvente del compuesto disuelto, por destilación. Cuando la reacción se realiza en presencia de un disolvente insoluble en agua, la mezcla de reacción puede lavarse con una solución acuosa de bicarbonato sódico, filtrarse, y el producto obtenerse del disolvente, del modo antes descrito. Dado que los compuestos son comúnmente aceites que se descomponen al calentarse a sus puntos de ebullición, se identifican convenientemente por métodos de análisis químicos, incluyendo los físico-químicos, por ejemplo, mediciones en el espectro infrarrojo, cromatografía de gases y mediciones de índices de refracción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los compuestos ejercen una toxicidad considerable con respecto a una gran variedad de plagas de insectos incluyendo larvas de mosquitos (Aedes aegypti), áfidos negros (Aphis fabae), áfidos verdes (Macrosiphum pisi), ácaro rojo (Tetranychus telarius), cotton

30.



stainer capsid (*Dysderous fasciatus*), diamond back moth caterpillar (*Plutella maculipennis*), gorgojo (*Calandra granaria*), mustard beetle (*Phaedon cochleariae*) y la mosca corriente (*Musca domestica*).

5. Aparte de su toxicidad para los mamíferos, que es apreciablemente inferior a la de los pesticidas organo-fosfóricos convencionales, estos compuestos tienen también la ventaja de actuar como pesticidas sistemáticos, que son absorbidos por las raíces de la planta huésped y destruyen plagas que se nutren de las hojas u otras partes de la planta. Otra ventaja de algunos de los compuestos, consiste en el hecho de que ejercen un efecto translaminar, o sea, al aplicarlos a la superficie superior de una hoja, de una planta huésped, penetrarán en ella y matarán la plaga que se nutra de la parte inferior del follaje. Otra ventaja de algunos de estos compuestos, es que, a diferencia de ciertos pesticidas organo-fosfóricos convencionales tienen una elevada actividad contra varias formas de plagas de orugas.
- 10.
- 15.
- 20.

Los compuestos con preferencia, se prepararán según fórmulas, para facilitar su aplicación. Por ejemplo, pueden usarse en forma de una composición pulverulenta, en la que una reducida cantidad del compuesto está mezclada con una proporción mayor de un diluyente sólido.

25.

Los diluentes adecuados incluyen caolín pulverizado, tierra de batán, yeso, greda, tierra de Hewitt, etc. Dado que un número apreciable de los compuestos son líquidos a las temperaturas or-

30.



- dinarias, por lo general se aplican más convenientemente en forma de una preparación líquida que comúnmente es una dispersión o emulsión acuosa que contienen un agente de superficie activa, por ejemplo,
5. un agente de mojadura o dispersión. Los agentes de superficie activa adecuados, incluyen productos de condensación de óxido de etileno con varias sustancias, por ejemplo con fenoles alquilizados incluyendo octil fenol y nonil fenol, monolaurato de sorbitan,
10. alcohol eleílico, alcohol cetílico y polímero de óxido de propileno. Otros agentes también adecuados, incluyen: benceno-sulfonato de calcio dodecilo, benceno-sulfonato de sodio-dodecilo, naftaleno-sulfonato de butilo, lignosulfonato de calcio, lignosulfonato de sodio,, lignosulfonato de amonio y cola. Un método
15. variante para obtener preparaciones líquidas, comprende el disolver los compuestos en un disolvente orgánico, por ejemplo, benceno, metanol, etanol, o acetona, y luego el agitar la solución con agua que contenga el agente de superficie activa.
20. Los compuestos suelen suministrarse por los vendedores, convenientemente, en forma de un concentrado que es una composición que contiene una proporción elevada del compuesto y que, por tanto,
25. es preciso diluir en general, corrientemente con agua, antes del uso. El concentrado puede contener de 10 a 85% en peso del compuesto, aunque para fines prácticos, se prefiere corrientemente, del 25 al 60% en peso. Una forma especialmente satisfactoria de
30. concentrado es un aceite dispersable que comprende



una solución concentrada del compuesto en un disolvente orgánico que contenga un agente de superficie activa que sea soluble en el disolvente, y estos aceites forman dispersiones acuosas del compuesto, al diluirse con agua antes de la aplicación. Las preparaciones diluídas, adecuadas para la aplicación, pueden contener cantidades del compuesto que pueden variar entre amplios límites, aunque se consiguen corrientemente buenos resultados empleando de 0,02 a 0,2% en peso de la preparación. Pueden aplicarse por métodos convencionales, por ejemplo, por espolvoreado o rocíado, según que la composición sea un sólido o un líquido.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.

Este ejemplo describe la preparación de  $\alpha$ -(dietoxifosfinotioiltiltio)- $\gamma$ -butirolactona.

Se convirtieron 3,16 g de ácido O,O-dietil fosforoditioico, en una sal de sodio, por adición, a gotas, de un producto de reacción de 0,37 g de sodio y 30 cc de etanol absoluto, después de lo cual se añadieron 2,75 g de  $\alpha$ -bromo- $\gamma$ -butirolactona. La mezcla resultante se calentó a continuación, a 70°C. Al final de este período, el producto líquido de reacción se enfrió y se decantó de la pequeña cantidad de sodio que había precipitado. El etanol se separó del producto líquido, por destilación "in vacuo", y el residuo se extrajo con 150 cc de éter. La solución etérea se lavó tres veces sucesivas

3.07697



- con 10 cc de agua cada una, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el éter se separó por destilación "in vacuo". El aceite residual se destiló a una temperatura del recipiente de 105°C. a 0,005 mm. de mercurio, dejando  $\alpha$ -(dietoxifosfinotioiltio)- $\gamma$ -butirolactona, en forma de un aceite amarillo de un índice de refracción de  $n_D^{14}$  1.5302.

EJEMPLO 2.

- Este Ejemplo describe la preparación de  $\alpha$ -(dimetilamino(etoxi)fosfinotioiltio)- $\gamma$ -butirolactona, partiendo de un derivado tiólico de una lactona.

- Se añadieron 5 g de  $\alpha$ -mercapto- $\gamma$ -butirolactona a un producto de reacción de 1 g de sodio y 25 cc de etanol, y la mezcla se diluyó con 100 cc de benceno. Luego se añadieron 7 g de o-etil N,N-dimetilfosfoamido-cloridotionato, gradualmente, después de lo cual la mezcla de reacción se calentó a 70°C. durante 30 minutos, se enfrió y se lavó con solución acuosa de bicarbonato sódico. La capa bencénica se separó, se secó con sulfato sódico se filtró y el benceno se separó por destilación. El residuo se calentó luego a 100°C. a presión reducida (0,1 mm. de mercurio). Se obtuvo dimetilamino(etoxi)fosfinotioiltio)- $\gamma$ -butirolactona (2 g) en forma de aceite amarillo de un índice de refracción de  $n_D^{24}$  1,5230.

EJEMPLO 3.

- Este Ejemplo describe la preparación de  $\alpha$ -(metoxi(metil)fosfinotioiltio)- $\gamma$ -butirolactona.
- Se suspendieron 8,2 g de sal sódica de

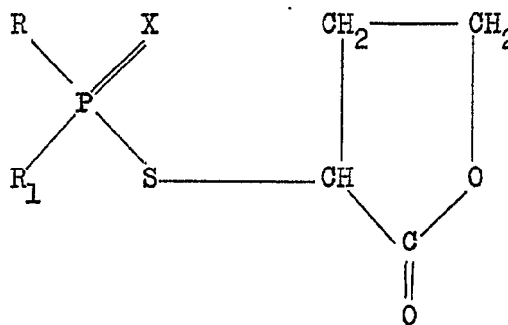


5. ácido o-metil metilfosfonoditioico en 100 cc. de benceno, y se trató con 8,3 g de  $\alpha$ -bromo- $\gamma$ -butirolactona. La mezcla se calentó a 70°C. durante 30 minutos, se enfrió y se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico. La capa orgánica se separó, se secó con sulfato sódico, se filtró y el benceno se separó por destilación. El residuo se calentó luego a 100°C. a presión reducida (0,1 mm. de mercurio).

10. Se obtuvieron 10 g de  $\alpha$ -(metoxi(metil)fosfinotioiltio)- $\gamma$ -butirolactona en forma de un aceite amarillo de un índice de refracción de  $n_D^{20}$  1,5456.

15. Los compuestos siguientes se obtuvieron utilizando cualquiera de los métodos descritos en los Ejemplos 2 y 3, y empleando un derivado  $\alpha$ -tiólico de la lactona, o  $\alpha$ -bromo- $\gamma$ -butirolactona y el "halidato" de fósforo adecuado o el ácido fósforo tiólico apropiado. Para simplificar la descripción de cada uno de los compuestos obtenidos, puede hacerse referencia<sup>a</sup> la fórmula siguiente que cada uno de ellos tiene:

20.



25.

en la que R y R<sub>1</sub> y X tienen los significados antes expuestos:

307697

- 10 -



	<u>Ejem</u> <u>plo.</u>	<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>Indice de</u> <u>refraccion</u>
	4	metilo	metoxi	S	$n_D^{20}$ 1.5456
	5	metilo	etoxi	O	$n_D^{20}$ 1.4852
	6	metilo	etoxi	S	$n_D^{20}$ 1.5577
5.	7	metilo	n-propoxi	S	$n_D^{22}$ 1.5470
	8	metilo	isopropoxi	S	$n_D^{23}$ 1.5435
	9	metilo	n-butoxi	S	$n_D^{20}$ 1.5462
	10	metilo	isobutoxi	S	$n_D^{23}$ 1.5372
	11	metilo	butoxi-sec	S	$n_D^{23}$ 1.5399
10.	12	metilo	n-pentiloxi	S	$n_D^{20}$ 1.5325
	13	metilo	isopentiloxi	S	$n_D^{20}$ 1.5215
	14	metilo	ciclopentiloxi	S	$n_D^{25}$ 1.5592
	15	metilo	neopentiloxi	S	$n_D^{20}$ 1.5335
	16	metilo	1-metilbutoxi	S	$n_D^{20}$ 1.5348
15.	17	metilo	1-etilpropoxi	S	$n_D^{21}$ 1.5382
	18	metilo	n-hexiloxi	S	$n_D^{20}$ 1.5192
	19	metilo	ciclohexiloxi	S	$n_D^{19}$ 1.5575
	20	metilo	isohexiloxi	S	$n_D^{23}$ 1.5295
	21	metilo	n-deciloxi	S	$n_D^{19}$ 1.5064
20.	22	metilo	etilmercapto	S	$n_D^{24}$ 1.5950
	23	metilo	isopropilmercapto	S	$n_D^{27}$ 1.5529
	24	metilo	butilmercapto	S	$n_D^{27}$ 1.5961
	25	etilo	isopropilmercapto	S	$n_D^{27}$ 1.5566
	26	etilo	metoxi	S	$n_D^{25}$ 1.5543
25.	27	etilo	etoxi	S	$n_D^{25}$ 1.5472
	28	etilo	isopropoxi	S	$n_D^{25}$ 1.5317
	29	etilo	n-butoxi	S	$n_D^{25}$ 1.5281
	30	isopropilo	etoxi	S	$n_D^{22}$ 1.5231
	31	n-butilo	etoxi	S	$n_D^{23}$ 1.5250

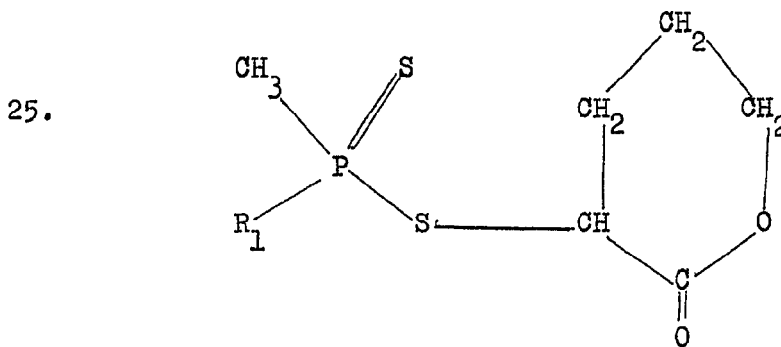


<u>Ejem plo.</u>	<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>Indice de refracción.</u>
32	metoxi	metoxi	S	$n_D^{20}$ 1.5432
33	etoxi	etoxi	O	$n_D^{20}$ 1.4860
34	isopropoxi	isopropoxi	S	$n_D^{19}$ 1.5159
5. 35	dimetilamino	dimetilamino	S	$n_D^{21}$ 1.5323

EJEMPLO 36.

- Este ejemplo describe la preparación de  
 -(n-butoxi(metil)fosfinotioiltio)- $\delta$ -valerolactona.  
 Se suspendieron en 100 cc de benceno, 4,8 g de sal sódica de ácido n-butoxi(metil)fosfinoditiólico, y se trató con 4,1 g de -bromo- $\delta$ -valerolactona. La mezcla se calentó sometida a reflujo durante 30 minutos, después de los cuales se enfrió y se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico. La capa superior del disolvente, que contenía el producto deseado, se separó, se secó con sulfato sódico y el disolvente se eliminó por destilación. Se obtuvieron 3,2 g del producto deseado en forma de un aceite con un índice de refracción  $n_D^{21}$  1.5465.

20. El procedimiento descrito en el Ejemplo 36, se modificó para permitir la preparación de los nuevos compuestos siguientes; de la fórmula:



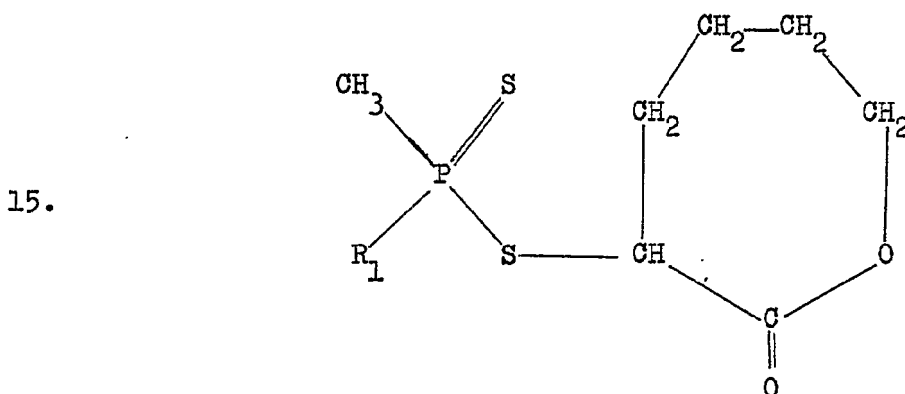
- 30 en la que R<sub>1</sub> tenía los significados indicados a



continuación:

<u>Ejemplo.</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Indice de refracción.</u>
37	metoxi	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.5735
38	etoxi	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.5573
5. 39	n-propoxi	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5512
40	isobutoxi	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1.5462
41	butoxi-sec	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.5462

El procedimiento del Ejemplo 36 se modificó para permitir la preparación de los nuevos compuestos que contenían un anillo  $\epsilon$ lactona. Cada uno de los compuestos tiene la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> es como se indica a continuación:

<u>Ejemplo</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Indice de refracción</u>
20. 42	n-propoxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5419
43	isopropoxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5414
44	n-butoxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5360
45	isobutoxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5358
25. 46	Butoxi-sec	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5370
47	isopentiloxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5360
48	isohexiloxi	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5369
49	ciclopentiloxi	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5455

EJEMPLO 50

Este ejemplo se refiere a un concentrado que comprende un aceite dispersable, fácilmente convertible, por dilución con agua, en una preparación líquida adecuada para fines de pulverización o rocío. El concentrado tenía la composición siguiente:

	<u>% peso.</u>
Compuesto del Ejemplo 9	25.0
"LUBROL" L (condensado alquil fenol/ óxido etileno)	2.5
10. Benceno sulfonato de calcio dodecilo	2.5
"AROMASOL" H (disolvente alquil benceno)	70.0

Un concentrado muy satisfactorio que contiene el mismo compuesto organo-fosfórico, comprende 50% en peso del compuesto y 50% en peso de Pluronic L.62 que se cree ser un producto de condensación de polímero de óxido de etileno y de óxido de propileno.

EJEMPLO 51.

Este ejemplo se refiere a un concentrado también en forma de aceite dispersado. La composición de este concentrado es la siguiente:

	<u>% peso</u>
Compuesto del Ejemplo 14	25.0
"LUBROL" L	4.0
Benceno sulfonato de calcio dodecilo	6.0
25. "AROMASOL" H	65.0

Otras formas de este concentrado, incluyen el empleo de 45% en peso de "AROMASOL" H y 20% de aceite mineral o de soja.



EJEMPLO 52

Este ejemplo se refiere a un polvo "mojable",  
de la composición siguiente:

		<u>% peso.</u>
5.	Compuesto del Ejemplo 19	25.0
	Silicato de sodio	5.0
	Lignosulfonato de calcio	5.0
	Kaolin	65.0

EJEMPLO 53

10. Este ejemplo se refiere a un fluido atomizable que en realidad utiliza, a la vez, un disolvente y aire o gas como diluyente. El fluido comprende una mezcla constituida por 25% en peso del compuesto del Ejemplo 1, y 75% en peso de xileno.

EJEMPLO 54.

15. Este ejemplo se refiere a un polvo para el espolvoreado, que puede aplicarse directamente a plantas u otras superficies, y comprende una mezcla de 1% en peso del compuesto del Ejemplo 22, y 99% en peso de talco.

20.

EJEMPLO 55.

Este ejemplo se refiere a dispersiones acuosas de varios compuestos de los citados, y a su actividad contra varias plagas de insectos. Las dispersiones se prepararon disolviendo cada uno de los compuestos a continuación indicados en la Tabla, en un disolvente que contenía 4 partes en volumen de acetona y una parte en volumen de diacetona-alcohol. Las soluciones se diluyeron luego con agua que contenía 0,01% en peso de un agente de superficie activa vendido con

25.

30.



el nombre de "LISSAPOL" NX ("LISSAPOL" es una Marca Comercial Registrada) hasta obtener dispersiones con 0,1% en peso de los compuestos.

5. El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada insecto en observación, fué básicamente el mismo y comprendió el mantener una serie del insecto en cuestión en algún medio que puede ser una planta huésped o algún producto de que el insecto se nutra, y el tratar el insecto o el medio, o ambos con las dispersiones.
- 10.

La mortalidad de los insectos se comprobó en períodos, corrientemente variables de 1 a 3 días después del tratamiento.

15. Los resultados de los ensayos figuran a continuación en la Tabla, en la que la primera columna indica el compuesto usado. Cada una de las columnas siguientes indica el nombre del insecto sometido a ensayo, la planta huésped o medio en el que se encontraban los insectos y el número de días que se dejaron transcurrir después del tratamiento, antes de calcular como porcentaje, el número de insectos muertos. El cálculo se expresa en números enteros que varían de 0 a 3.
- 20.

- |     |   |                           |                  |   |   |
|-----|---|---------------------------|------------------|---|---|
|     | 0 | representa menos del 30%, | insectos muertos |   |   |
|     | 1 | representa de 30 a 49%    |                  | " | " |
| 25. | 2 | representa de 50 a 90%    |                  | " | " |
|     | 3 | representa más del 90%    |                  | " | " |

307897 3

- 16 -

07897



Compuesto del Ejemplo.	Aphis fabae Judías	Macrosiphum pisi Judías	Tetranychus telarius Judías	Dysdercus fasciatus Algodón	Plutella maculipennis Hojas de repollo	Calandra granaria Grano de trigo	Phaedon cochleariae Hojas de mostaza	Musca domestica Azúcar de malta algodón en rama
	2 días	2 días	3 días	3 días	2 días	3 días	2 días	1 día
1	3	3	3	3	3	2	3	3
2	3	3	3	3	3	0	3	3
8	3	3	3	3	3	2	3	3
9	3	3	3	3	3	3	3	3
13	3	3	3	3	3	3	3	3
14	3	3	3	3	3	3	3	3
17	3	3	3	3	3	3	3	3
19	3	3	3	3	3	3	3	3
20	3	3	3	3	3	3	3	3
22	3	3	3	2	3	0	3	3
36	3	3	-	3	3	-	-	0
37	3	3	-	3	0	-	-	2
38	3	3	-	3	3	-	-	2
42	3	3	-	3	3	3	3	2
45	3	3	-	3	3	3	3	3





caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptador de ácidos.

5. 3ª.- Procedimiento de preparación de compuestos organo-fosfóricos, de fórmula general, tal como queda definida en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar una sal de ácido tiolfosfórico con una lactona que tenga un átomo de halógeno sustituible, acoplado al átomo de carbono  $\alpha$  del anillo lactona.

10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, en el que la sal es una sal de sodio.

5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque en él se utiliza una bromo- o una  $\alpha$ -clorolactona.

15. 6ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos organo-fosfóricos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 7/O DIC 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

