

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 8822-Sp.

31 4870

Memoria Descriptiva
sobre

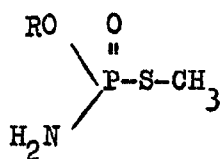
"Procedimiento para la obtención de ésteres
del ácido amidotiofosfórico".

=====
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====
La invención se refiere a un procedimiento para
la obtención de ésteres del ácido amidotiofosfórico
de fórmula general

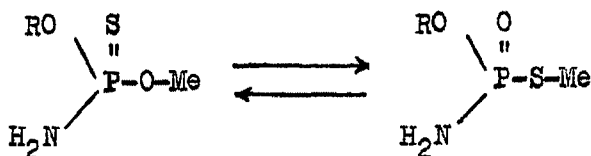


314870



donde R significa un resto alquilo recto o ramificado, preferentemente de alquilo inferior.

5. Se ha descubierto que los compuestos de la estructura arriba indicada se obtienen en una reacción lisa y con buenos rendimientos si las sales del ácido amido-O-alquiltiofosfórico de estructura general



se hacen reaccionar con medios de metilización.

En las fórmulas arriba indicadas significan los símbolos

10. R lo antes indicado, mientras que Me significa un equivalente de metal, preferentemente un átomo de metal alcalino.

15. Como se desprende de las fórmulas de arriba reaccionan las sales del ácido amido-O-alquiltiofosfórico durante la metalización en la forma tiólica.

Además se ha descubierto que los nuevos ésteres del ácido amidotiofosfórico poseen excelentes propiedades biocidas, ante todo insecticidas y acaricidas.

20. Sorprendentemente se destacan los productos del presente procedimiento, en comparación con los compuestos

348703 -



5. conocidos de constitución análoga que mas se les puedan parecer y de eficacia en igual sentido, por una eficacia insecticida o bien acaricida considerablemente mejor y/o toxicidad para los animales de sangre caliente considerablemente inferior y representan por lo tanto un repentino avance en la técnica.

El procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes.

10. Para ello se han acreditado el agua o los disolventes orgánicos polares, por ej. los alcoholes alifáticos inferiores o los nitrilos, tales como metanol, etanol, acetona, cetona metil-etílica y acetonitrilo.

15. Además, para lograr buenos rendimientos y obtener los productos del procedimiento en forma pura, es ventajoso efectuar la reacción a temperatura ambiente o ligeramente elevada (preferentemente a 20 hasta 30°C) y además, una vez reunidos los componentes de partida, seguir agitando la mezcla de reacción durante un período de tiempo más largo, en caso dado bajo calentamiento al reflujo.
- 20.

Como medio de metilización se han acreditado especialmente los halogenuros metílicos, los sulfatos dimetílicos o los tosilatos correspondientes.

25. Los productos del procedimiento se precipitan ya al enfriar la mezcla de reacción a unos 0°C o después de destilar el disolvente, en forma de cristales incoloros, parcialmente solubles en agua. Las sustancias poseen un punto de fusión exacto; para su ulterior limpieza se pueden recrystalizar en los disolventes o mezclas de disolventes usuales, por ej. éter, éter de petróleo o ace-
- 30.



tonitrilo y de esta manera seguirse limpiando con facilidad.

5. Los ésteres del ácido amidotiofosfórico que se obtienen según la presente invención se destacan por un excelente efecto insecticida contra los insectos chupadores y comedores, por ej. pulgones, ácaros de araña, orugas y moscas.

10. Los productos poseen por lo tanto un efecto muy bueno insecticida por contacto como también un excelente efecto sistémico. Especialmente es de destacar la excelente eficacia contra los ácaros de araña resistentes. Por otra parte muestran los compuestos, que se obtienen según el presente procedimiento, sólo una toxicidad para los animales de sangre caliente relativamente reducida.

15. Debido a estas propiedades se emplean los productos del presente procedimiento como medio para combatir los insectos dañinos, especialmente para la protección de las plantas así como para la higiene.

20. Para esta finalidad se pueden transformar los materiales activos correspondientes en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. Estas se obtienen en forma conocida, por ej. alargando la substancia activa con disolventes y/o materiales vehículo, en caso dado empleando simultáneamente emulsionadores y/o medios de dispersión.
25. En caso de utilizarse agua como disolvente se pueden emplear también líquidos orgánicos como disolventes auxiliares. Como materiales auxiliares para la preparación de tales formulaciones entran esencialmente en consideración los disolventes orgánicos, tales como los hidro-
- 30.

314870



- carburos aromáticos, en caso dado clorados, por ej. el benceno, tolueno, xilol, clorobenceno, hidrocarburos-parafinados, por ej. las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tal como metanol, butanol, las aminas, tal como la amina etanólica, la formamida dimetílica y agua; materiales vehículo sólidos, tales como las harinas de rocas naturales y sintéticas, por ej. caolina, arcillas, talco, creta, ácido silícico altamente disperso, los silicatos, los medios de emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos o aniónicos, por ej. el éster del ácido graso polioxietilénico, el éter del alcohol graso polioxietilénico, los sulfonatos alquílicos y arílicos, además los medios de dispersión, tales como lignina, deslixiviaciones sulfíticas y celulosa metílica.
- 5.
- 10.
- 15.

Los materiales activos que se obtienen según la presente invención se pueden presentar aquí en las formulaciones solos o en mezcla con otros biocidas conocidos.

20. Las sustancias activas se emplean por lo general en una concentración de 0,1 hasta 95 %, preferentemente 0,5 hasta 90 %.

- El empleo como medios para combatir los insectos dañinos se efectúa en forma de materiales activos puros así como de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, por ej. en soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos y granulados listos para uso. Su aplicación se realiza por ej. mediante riego, rociado, neblina, gasificación, humo, esparcido y pulverización.
- 25.
- 30.



- La destacada eficacia insecticida y acaricida de los compuestos según el presente procedimiento así como su superioridad técnica, en comparación con los productos conocidos de la patente USA 3.019.250 de constitución análoga e igual sentido de actividad, se desprende de los ejemplos de aplicación siguientes:
- 5.

Ejemplo A

Ensayo con *Plutella*.

- Disolvente: 3 partes en peso de acetona
10. Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

- Para la preparación de un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.
- 15.

- Con el preparado de material activo se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con orugas (*Plutella maculipennis*).
- 20.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Significa 100 % que se mataron todas las orugas, mientras que 0 % indica que no se mató ninguna oruga.

25. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 1 a continuación:

314870

- 7 -



T A B L A I

Insectos destructores de plantas

Materiales activos (constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muer- tes en % des- pués de 4 días
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-S-P} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	40
	0,001	0
<p>(Conocido de la patente USA 3.019.250, ejemplo 2)</p>		
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-S-P} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	0
<p>(Conocido de la patente USA 3.019.250, ejemplo 3)</p>		
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-SCH}_3 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40
<p>(Según la presente invención ejemplo 1)</p>		
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-SCH}_3 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
<p>(Según la presente invención ejemplo 2)</p>		



(Conocido de la patente USA
3.019.250, ejemplo 20)

Ejemplo B

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpo-
liglicólico.

5.

Para la preparación de un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

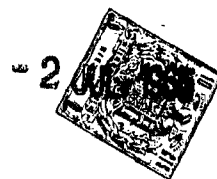
Con el preparado de material activo se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) que están fuertemente infestadas de pulgones (*Myzus persicae*), hasta estar goteando de humedad.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Significa 100 % que se mataron todos los pulgones, 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación:



T A B L A 2

Insectos perjudiciales de plantas

Materiales activos (constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P} \begin{cases} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	0,1	99
	0,01	0

(Conocido de la patente USA

3.019.250, ejemplo 3)

$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{SCH}_3 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	60

(Según la presente invención

ejemplo 1)

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{SCH}_3 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100

(Según la presente invención

ejemplo 2)

Ejemplo C

Ensayo con Rhopalosiphum (Efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilaril-

5.

poliglicólico.

Para la preparación de un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de material

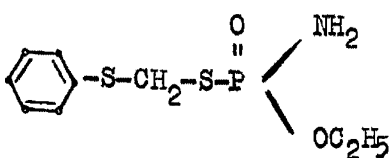


activo con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5. Con el preparado de material activo se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) que están fuertemente infectadas con pulgones (*Rhopalosiphum padi*), de manera que el preparado de material activo penetre en la tierra, sin humedecer las hojas de las plantas de avena. El material activo es recogido de la tierra por las plantas de avena y llega así a las hojas infestadas.
10. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significan 100 % que se mataron todos los pulgones, 0 % significa que no se mató ningún pulgón.
15. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 3 a continuación:

T A B L A 3

Insectos perjudiciales de plantas

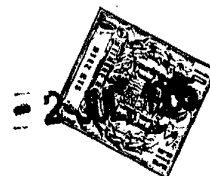
Materiales activos (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
	0,1	100
	0,01	0

(Conocido de la patente USA

3.019.250, ejemplo 2)

514870

- 11 -



(Conocido de la patente USA
3.019.250, ejemplo 3)



(Según la presente invención
ejemplo 1)



(Según la presente invención
ejemplo 2)

Ejemplo D

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilaril-

5. poliglicólico

Para la preparación de un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicado que con-

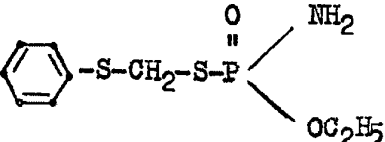


tiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5. Con el preparado de material activo se rocían plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen una altura de 10 - 30 cm, hasta estar goteando de humedad. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con ácaros de araña común (*Tetranychus urticae*) en todos los estados de desarrollo.
10. Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así obtenido se indica en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros de araña, 0 % significa que no mató ningún ácaro de araña.
15. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 4 a continuación:

T A B L A 4

Acaros perjudiciales de plantas

Materiales activos (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
	0,1 0,01	100 0

(Conocido de la patente USA
3.019.250, ejemplo 2)



(Conocido de la patente USA
3.019.250, ejemplo 3)

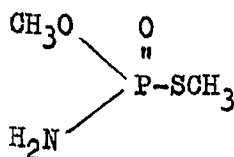


(Según la presente invención
ejemplo 1)



(Según la presente invención
ejemplo 2)

Ejemplo 1



89,4 g (0,6 moles) de la sal sódica del ácido amido-O-metil-tiofosfórico se disuelven en 100 cm³ de agua. A esta solución se gotean a 20 hasta 25°C agitando 65 g (0,5 moles) de sulfato dimetilico. Después de agitar la mezcla

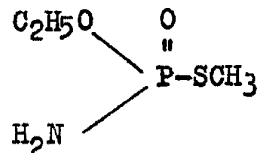


- durante media hora a temperatura ambiente se mezcla esta con solución de carbonato potásico hasta que enturbie y después se agita varias veces con cloruro metilénico. La solución cloruro metilénica se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se destila. El residuo de destilación solidifica en forma cristalina. Se le recrystaliza en 20 veces su cantidad de éter y se obtiene el éster O,S-dimetílico del ácido amidotiofosfórico en forma de agujitas incoloras, solubles en agua del punto de fusión 54°C. El rendimiento asciende a 54 g (76,5 % de la teoría).

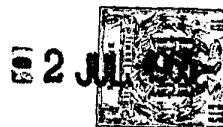
Análisis:

- Calculado para un peso molecular de 141,1: N 9,93 %, S 22,73 %, P 21,95 %
15. Encontrado: N 9,69 %, S 22,59 %, P 21,61 %

Ejemplo 2



- Se disuelven 90 g (0,55 moles) de la sal sódica del ácido amido-O-etiltiofosfórico en 100 cm³ de agua, a esta solución se gotean, a 20 hasta 30°C, bajo enfriamiento desde el exterior, 65 g (0,5 moles) de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se mezcla, después de agitar durante media hora a temperatura ambiente, con solución de carbonato potásico hasta presentarse enturbiamiento.
25. A continuación se agita la solución acuosa cuatro

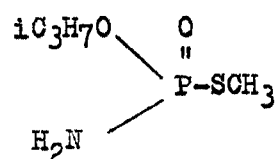


en forma de un aceite viscoso, amarillo claro, que solidifica al enfriar en hielo y vuelve a licueficar a temperatura ambiente.

Análisis:

5. Calculado para un peso
molecular de 169,1: N 8,28 %; S 19,96 %; P 18,32 %
Encontrado: N 8,24 %; S 19,02 %; P 18,41 %

Ejemplo 4



10. 106 g (0,6 moles) de la sal sódica del ácido amido-O-isopropiltiofosfórico (p.f. 173°C) se disuelven en 130 cm³ de agua. Esta solución se mezcla a 25 hasta 30°C, gota a gota y enfriando, con 65 g (0,5 moles) de sulfato dimetilico y después de agitar la mezcla durante media hora se precipita el producto de reacción en forma de sal con solución de carbonato potásico. Agitando repetidas veces con cloruro metilénico se separa de la solución acuosa, Finalmente se seca la capa orgánica sobre sulfato sódico y el disolvente se destila.
15. El residuo solidifica; se suspende en éter y se aspira. Se obtiene el éster o-isopropil-S-metilico del ácido amidotiofosfórico como polvo de cristal incoloro del punto de fusión 68 hasta 70°C.

20. El rendimiento asciende a 47 g (55 % de la teoría)

25. Análisis:

314370
- 17 -



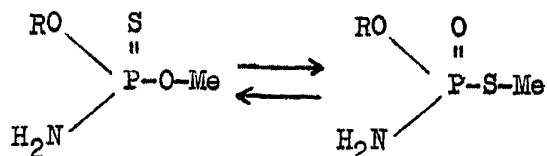
Calculado para un peso

molecular de 169,1: N 8,28 %; S 18,96 %; P 18,32 %

Encontrado: N 8,33 %; S 19,42 %; P 18,16 %

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 2 de julio de 1964, nº F 43328 IVb/120; acogiéndose por lo 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 de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO AMIDOTIOLFOSFORICO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido amidotiofosfórico", caracterizado, porque
20. las sales del ácido amido-O-alkiltiofosfórico de fórmula general

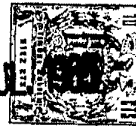


se hacen reaccionar con medios de metilización a ésteres

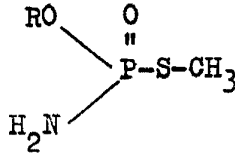
314870

- 18 -

- 2 JUL



O-alkilo-S-metflicos del ácido amidotiofosfórico de fórmula general



5. significando en las fórmulas de arriba R un resto de alquilo recto o ramificado, preferentemente de alquilo inferior, mientras que Me significa un equivalente de metal monovalente.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido amidotiofosfórico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

2 JUL. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI