



320529

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR S-(2-HALOGENO-1-FTALIMIDOETIL) FOSFORODITIOATO DE O,O-DIALQUILO"

=====

Esta invención se refiere a o,o-dialquil S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fosforoditioatos y a composiciones insecticidas que contienen los mismos.

De conformidad con la presente invención, se ha encontrado que los o,o-dialquil S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fosforoditioatos son tóxicos, altamente tóxicos a la 5 asiara del sur y curculio o gorgojo, que se producen haciendo reaccionar N-(1,2-dihalogenoetil ftalamida con una sal de un ditiofosfato de dialquilo.

10 Los siguientes son ejemplos ilustrativos del método-

320529

9



do para preparar los compuestos de esta invención, y de la manera de utilizarlos. Todas las partes y porcentajes están en peso.

EJEMPLO 1

5 A una solución de 50 partes de N-(1,2-dibromo-
etil) ftalimida en 320 partes de acetonitrilo, se le aña-
den 26.2 partes de dimetilditiofosfato de amonio a 30°C
con agitación, durante un período de 18 horas. A conti-
nuación la mezcla se calienta a 50-60°C durante 2 horas.
10 Pueden también utilizarse temperaturas tan altas como
100°C. El bromuro de amonio que se asentó, se separó.
El acetonitrilo se destiló, se añadió benceno en su lu-
gar, y la solución se lavó primero con solución de bicar-
bonato de sodio al 5%, después con agua, y se secó. El
15 benceno se destiló a fin de recuperar 56,3 partes de S-
(2-bromo-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dimetilo,
una muestra del cual arrojó un análisis de 20.07% de Br
y 7.04% de P antes de la cristalización, y 19.89% de Br
y 7.27% de P, después de la cristalización a un punto de
20 fusión de 102-103°C. en una mezcla de tolueno-éter de
petróleo.

EJEMPLO 2

De conformidad con el procedimiento del ejemplo
1, se obtuvo una conversión de 97% de N-(1,2-dibromoetil)
25 ftalimida a S-(2-bromo-2-ftalimidoetil) fosforoditioato
de O,O-dietilo. Este éster de dietilo arrojó un análi-
sis de 17.54% de Br y 6.94% de P antes de la cristaliza-
ción, y 17.9% de Br y 6.49% de P después de la cristali-

320529



zación en una mezcla de tolueno-éter de petróleo a un punto de fusión de 73-74°C.

EJEMPLO 3

5 Se calentó a 70-80°C durante 30 minutos, y se
enfrió, una solución de 4.4 partes de ácido dimetilditio-
fosfórico en 50 partes de benceno, que contiene 0.1 parte
de cloruro de zinc. A continuación se añadieron 5.9
partes de N-(1,2-dicloroetil)-ftalimida, y la mezcla se
calentó a reflujo (75-80°C) durante 3 horas, con provi-
10 sión para desprendimiento de ácido clorhídrico. La solu-
ción resultante se diluyó con un volumen igual de benceno,
y se lavó primero con ácido clorhídrico acuoso al 10%,
después con solución de bicarbonato de sodio acuoso al
5%, de nuevo con solución de ácido clorhídrico, y final-
15 mente con salmuera y se secó. El benceno se destiló
para recuperar como residuo 8.7 partes de S-(2-cloro-1-
ftaliminoetil) fosforoditioato de O,O-dimentilo, p.f.
76-77°C, después de cristalización en una mezcla de tolu-
eno-hexano.

20 EJEMPLO 4

A una solución de 61 partes de N-(1,2-dicloro-
etil) ftalimida en 390 partes de acetonitrilo, se le aña-
dieron 56 partes de dietilditiofosfato de amonio mientras
se agitaba a aproximadamente 25°C. Después de que pare-
25 ció que la reacción inicial se completaba, la mezcla se
calentó a 50°C durante 2 horas, y se endrió después y se
filtró. El acetonitrilo se separó, y se utilizó bence-
no en su lugar. La solución bencénica se lavó hasta neu-

320529



tralidad y se liberó de materiales solubles en agua. El benceno se evaporó para obtener 82 partes de aceite viscoso, y una porción del cual, después de cristalización en una mezcla de tolueno-hexano, fundió a 62-64°C.

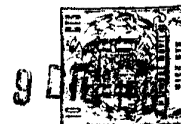
5 Se hizo un concentrado emulsificable a partir de cada uno de los tóxicos de los ejemplos 1, 2, 3 y 4, disolviendo 1.5 partes de tóxico en 3 partes de benceno, y añadiendo 20 partes de Tween 20 (derivado de monolaurato de polioxietilen sorbitol). Estos concentrados se
10 pueden dispersar fácilmente en agua, y se prepararon emulsiones acuosas que contienen 0.025% de tóxico, 0.01% de tóxico y 0.005% de tóxico, vertiendo los concentrados en agua con agitación.

15 Utilizando equipo de aspersion normal bajo condiciones normales, estas emulsiones se rociaron sobre hojas de haba (Maderas prolíficas) de aproximadamente 7.62 cm de largo, cada una mantenida por su tallo en una ampolleta que contiene agua. La hoja en cada caso se roció sobre
20 -cada lado durante 5 segundos, y se dejó secar. La hoja se colocó después en una pequeña caja de plástico (volumen de 557 cm³) con 10 larvas de esciara del sur de tercera y cuarta etapas (prodenia eridania) y se mantiene durante 48 horas a 25.6-26.67°C. Al final de este período, las larvas expuestas a las hojas rociadas con el tóxico
25 se contaron, y se determinó el por ciento de muertas o moribundas.

Los datos de toxicidad, que es el promedio de tres réplicas, se registra a continuación.

30

320529



No.	Compuesto ‡		Concentración(%)		Matanza (%)
	Halógeno	Ester	0.025	0.005	
5	Br	CH ₃	0.025		80
			0.01		63
				0.005	0
10	Br	C ₂ H ₅	0.025		97
			0.01		63
				0.005	10
10	Cl	CH ₃	0.025		97
			0.01		23
				0.005	13
15	Cl	C ₂ H ₅	0.025		97
			0.01		30
				0.005	7

No.	‡ Compuestos
20	1 S-(1-ftalimido-2-bromoetil) fosforoditioato de O,O-dimetilo.
	2 S-(1-ftalimido-2-bromoetil) fosforoditioato de O,O-dietilo.
	3 S-(1-ftalimido-2-cloroetil) fosforoditioato de O,O-dimetilo.
	4 S-(1-ftalimido-2-cloroetil) fosforoditioato de O,O-dietilo.

25 El compuesto que corresponde a 1 y 3, pero sin el grupo halógenometilo, dá una matanza de únicamente 23% a 0.025% de concentración cuando se prueba en la misma forma y al mismo tiempo.

320529

9 D



5 Para probar la toxicidad en el circuito o gorgo-
jo, se rociaron emulsiones similares sobre pequeñas manza-
nas verdes suspendidas por alambre, a manera de lograr un
cubrimiento completo, La superficie de la manzana se se-
có después por evaporación, y las manzanas se expusieron
a 10 curculios adultos (*Conotrachelus nenuphar* (Herbst) a
25.6-26.7°C. Seis días después, se determinó la mota-
lidad.

10 Los datos de toxicidad, que es el promedio de
tres réplicas, se registran a continuación:

<u>Compuesto</u>			<u>Concentración (%)</u>	<u>Matanza (%)</u>
<u>No.</u>	<u>Halógeno</u>	<u>éster</u>		
			0.025	100
1	Br	CH ₃	0.01	70
15			0.005	27
			0.025	100
3	Cl	CH ₃	0.01	100
			0.005	93

20 Los ésteres metílicos (compuestos No. 1 y 3) se
prefieren a los ésteres etílicos como tóxicos, ya que tie-
nen únicamente una fracción de la toxicidad con respec-
to a los animales de sangre caliente de los ésteres etíli-
cos.

25 Además de ser útiles como un insecticida, los
S-(2-bromo-ftalimidoetil) fosforoditioatos de O,O-dial-
quilo son útiles como intermediarios en la preparación de
insecticidas relacionados en donde

320529

90



O S S

$-\text{SCN}$, $-\text{OC}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-\text{CH}_3$, $^2\text{SCH}_2\text{C}-\text{OR}$, $-\text{OR}$, y $-\text{NR}_2$

en donde R es un radical de hidrocarburo de 1 a 3 átomos de carbono se emplea en lugar del bromo.

5 Los compuestos de esta invención pueden utilizarse en el estado impuro o en un estado purificado como un intermediario para la preparación de una serie de compuestos mediante reacción con varias sales, por lo cual se reemplaza el bromo por otros grupos. Los compuestos pueden utilizarse también en el estado impuro o en el estado purificado como componentes esenciales de composiciones tóxicas para el control de esciaras del sur. Las composiciones que se utilizan de tal modo son composiciones dispersables. Una composición dispersable de este tipo es un concentrado del S-(2-bromo-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo, y una cantidad efectiva de un agente dispersante. En el caso de una composición dispersable sólida, el agente dispersante puede ser un sólido inerte dispersable, finamente dividido, tal como es bien sabido en el arte de los insecticidas, un sólido dispersable típico de este tipo siendo una arcilla. Un concentrado contendrá de 10 a 50% del tóxico activo, y del 50 al 90% de agente dispersante. En el caso de una composición dispersable líquida, el agente dispersante será una cantidad efectiva de uno o más agentes emulsificantes. Las composiciones dispersables líquidas para conversión a emulsiones acuosas contendrán un agente emulsificante o una composición emulsificante de un agente emulsificante, y un solvente orgánico. Las composiciones dispersables sólidas pueden también ser

30

320529



5 dispersables en agua, en cuyo caso la composición contiene tóxico, el sólido dispersable, y un agente emulsificante en una cantidad suficiente para realizar una dispersión estable del tóxico y sólido en agua. Una composición de este tipo es el polvo dispersable bien conocido.

10 En el arte se conocen bien agentes dispersantes y emulsificantes adecuados, y muchos se describen en Frear, Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides. Incluyen agentes dispersantes sólidos adecuados, talco, atapulgita, pirofilita, tierra diatomácea, caolín, aluminio y silicatos de magnesio, montmorillonita, tierra de batán y sus equivalentes.

15 Las composiciones preferidas son aquellas en donde se utiliza agua como el componente principal, y el componente de esta invención es un componente menor. Dichas dispersiones acuosas se preparan usualmente en el campo a fin de tener un contenido de 0.5 a 10% del compuesto activo dispersando un concentrado constituido de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% del compuesto activo, de aproximadamente 0.5 a 10% de agente dispersante, y de 0 a 90% de diluyente inerte. Agentes dispersantes que son útiles en dichos concentrados, son los agentes tensioactivos bien conocidos del tipo aniónico, catiónico o no iónico, e incluyen oleatos de metal alcalino (sodio o potasio) y jabones similares, sales de amina, de ácidos grasos de cadena larga (oleatos) aceites animales y vegetales sulfanados (aceites de pescado y aceite de ricino), aceites de petróleo sulfonado, hidrocarburos acíclicos y sulfonados, sales de sodio de ácidos lignin sulfónico, alquilnaftalensulfonatos de sodio, laurilsulfonato de sodio, monolaurilfosfatos

20

25

30

320529



disódicos, laurato de sorbitol, monoestereato de pentaer-
tirtol, monoestearato de glicerol, óxidos de polietileno,
condensadas de óxido de etileno, de ácido esteárico, alcohol
estearílico, estearilamina, aminas de colofonia, amina des-
5 hidroabiética y similares, sales de laurilamina, sales
de deshidroabietilamina, bromuro de laurilpiridinio, bro-
muro de estearil trimetilamonio, y cloruro de cetil dimetil-
bencilamonio. Las dispersiones acuosas pueden hacerse
de tal modo a partir de los compuestos por sí mismos, a
10 partir de los compuestos disueltos en un solvente soluble
en agua o insoluble en agua, o a partir de polvos humecta-
bles.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
en Estados Unidos de América, el 10 de Diciembre de 1964,
15 bajo el número 417.516, se acoge a los beneficios del art.
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre-
sentan a continuación para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los
20 siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar S-(2-halógeno-
1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo, caracteri-

320529



zado por hacer reaccionar N-(1,2-dihalógenoetil) ftalimida con una sal de un ditiofosfato de dialquilo.

5 2º.- Un procedimiento para preparar una composición insecticida, caracterizado por mezclar S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo, en donde el radical alquilo contiene de 1 a 2 átomos de carbono y el radical halógeno es bromo o cloro, como ingrediente activo esencial, con un vehículo insecticida adecuado.

10 3º.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado por mezclar el ingrediente activo con una cantidad mayor de un sólido dispersable, finamente dividido, inerte.

15 4º.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado por mezclar el ingrediente activo con una cantidad mayor de un líquido volátil, dispersable inerte.

20 5º.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el ingrediente activo es un concentrado emulsificable, dispersable en agua, con una cantidad efectiva de un agente dispersante.

25 6º.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ingrediente activo es S-(2-bromo-1-ftalimidoetil)fosforoditioato de O,O-dimetilo y/o S-(2-cloro-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dimetilo, y/o S-(2-bromo-1-ftalimidoetil)fosforoditioato de O,O-dietilo y/o S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)fosforoditioato de O,O-dietilo.

30 7º.- Un método para matar larvas de esciara del sur y/o curculio, caracterizado por ponerlas en contacto con la composición de conformidad con cualquiera de las rei-

320529



vindicaciones 1 a 5 anteriores.

8ª.- Un procedimiento para preparar S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fósforoditioato de O,O-dialquilo.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

1 AGO 1966

P.A.

Manuel de Ezaburu
Por Fidei