

321470-5



PATENTE DE INVENCION

SC. 2613

321470

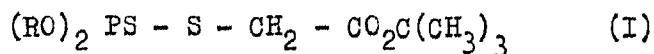
Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES
FOSFORICOS CON PROPIEDADES INSECTICIDAS"

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente
en: 22, Avenue Montaigne, PARIS-8e, Francia

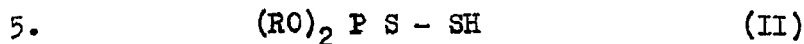
La presente invención se relaciona con
un procedimiento para la obtención de ésteres fos-
fóricos de fórmula general:



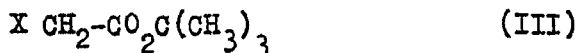
5. en la que R representa un radical metilo o etilo.



De acuerdo con este invento, estos nuevos ésteres fosfóricos pueden obtenerse por la acción de un ácido dialcohilditiofosfórico, de fórmula general:



en la que R se define como anteriormente, sobre un éster de fórmula general:



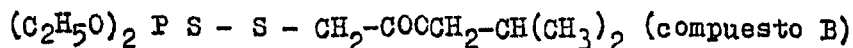
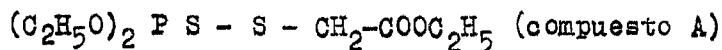
10. en la que X representa un residuo de éster reactivo, tal como un átomo de halógeno.

El ácido dialcohilditiofosfórico de la fórmula (II) se emplea en forma de sal alcalina o de sal amónica.

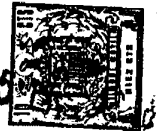
15. La reacción se realiza, con preferencia, en un disolvente orgánico y, más especialmente, en un alcohol tal como el etanol, una cetona tal como la acetona, o la metiletilcetona, o un hidrocarburo aromático, por ejemplo, el benceno o el tolueno, a una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y 120°.

20. Los nuevos ésteres fosfóricos de fórmula (I) tienen propiedades insecticidas y acaricidas notables.

25. Se conocen ya productos análogos (Patente francesa Nº 1.132.839, solicitada en 18 de Octubre de 1955) en especial los productos de fórmula:

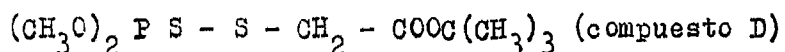
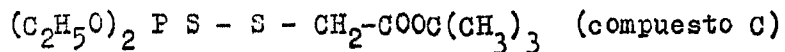


30. El compuesto A se ha comercializado; el compuesto B es el que, desde el punto de vista de la fórmula,



se aproxima en mayor grado a los compuestos de fórmula (I). Es sabido que éstos compuestos A y B son activos como insecticidas.

5. Se ha comprobado que los compuestos de fórmula (I), o sea:



10. tienen una actividad insecticida muy superior a la de los compuestos A y B. Esta superioridad se evidencia por los ensayos siguientes:

12) Actividad insecticida por contacto (Mosca-Tribolium)

15. Se pulveriza 1 cc de una solución acetónica del producto a estudiar a una concentración dada, en un tarro de vidrio de 125 cc. Cuando el disolvente se ha evaporado, se introducen los insectos en los tarros que se recubren con una tela metálica. Se determina la dosis en mg/l, que proporciona el 90% de mortalidad (CL_{90}).

20. 22) Tratamiento directo con la jeringa micrométrica "AGIA" - (Mosca - Grillo).

25. Con una jeringa micrométrica "AGIA" se deposita una gota de una solución del producto a estudiar en una mezcla acetona (90%) - agua (10%) en la articulación tórax-cabeza en el caso del Grillo, (0,004 cc) o sobre el protorax, en el caso de moscas hembras (0,001 cc) anestesiándose los insectos con gas carbónico. Se opera a distintas concentraciones y se evalúa la mortalidad 24 horas después del tratamiento, para las moscas, y 3 días para -

30.

los grillos. Se determina la dosis en micro-gramos por insecto, que proporciona una mortalidad de 50% (DL₅₀).

3ª) Actividad por ingestión-contacto.



5.

a) Sobre arañas rojas.

Durante 10 segundos se mojan en las soluciones a estudiar hojas cotiledonarias de plantas de judía. Cuando se secan, se "parasitizan" por arañas rojas. La mortalidad se evalúa después de 4 días determinándose la concentración en mg/l que provoca el 90% de mortalidad (CL₉₀).

10.

b) Sobre orugas de Plutella.

Durante 10 segundos se mojan en las soluciones a estudiar, hojas jóvenes de col. Después de secarse, se parasitizan por orugas (tercera fase) de Plutella maculipennis. Las averiguaciones de mortalidad se realizan 3 días después del tratamiento, y se determina la concentración en mg/l que da lugar al 90% de mortalidad. (CL₉₀).

15.

20.

4ª) Ensayo ovicida.

Se preparan emulsiones con ayuda de dimetilformamida y de sulforricinoleato de sodio. Durante 10 segundos se mojan en la solución a estudiar huevos sujetos a un disco de hojas y fijos sobre una placa de vidrio (goma arábica), contados. Se eliminan todas las formas móviles. Cada anillo se rodea de un anillo de vaselina blanda. Todo ello se mantiene a 25ª durante 8 días, se cuenta el número de larvas jóvenes presas en la vaselina, se deduce el porcentaje de huevos muertos

25.

30.

y se determina la dosis en gm/l que proporciona el 90% de mortalidad (CL₉₀).



5ª) Ensayo en invernáculo.

5. Coles en la fase de 3 hojas, capuchinas en la fase de 2 hojas, habas en la fase de 3 hojas y judías en la fase de 2 hojas trifoliadas, se plantan en botes a razón de 1 col, 3 capuchinas, 1 haba o 2 judías por bote. 24 horas después estas plantas se tratan por pulverización de las soluciones a estudiar. Las plantas tratadas, una vez secas, se conservan en invernáculo, en un recinto bien ventilado. Las plantas se parasitizan un cierto número de días (N) después del tratamiento por los artrópodos adecuados. Las mortandades se evalúan 3 días después de cada aportación de los parásitos. Para cada concentración en g/hl, se determina N (en días) que provoca una mortalidad superior al 90%.
- 10.
- 15.

20. Los resultados obtenidos en todos estos ensayos se resumen en las Tablas I y II.

TABLA I.

Compuesto	Ensayo (1)		Ensayo (2)		Ensayo (3)		Ensayo (4)
	Mosca CL ₉₀ mg/l	Tribolium CL ₉₀ mg/l	Mosca DL ₅₀ µg/in- secto	Grillo DL ₅₀ µg/in- secto	Araña roja CL ₉₀ mg/l	Oruga de Plu- tella CL ₉₀ mg/l	Araña roja CL ₉₀ mg/l
A	3	500	0,25	>30	>300	>300	>1000
B	10	300	0,80	>30	>30	>30	>1000
C	1	30	0,07	15	≤30	≤10	300
D	3	10	0,16	3	50	30	>1000



Com- puesto	Ensayo (5)							
	COL (Oruga de Plutella)		CAPUCHINA (Aphis rumicis)		HABA (Macrosiphum pisi)		JUDIA (Tetranychus telarius)	
	Concen- tración g/hl	N (días)	Concen- tración g/hl	N (días)	Concen- tración g/hl	N (días)	Concen- tración g/hl	N (días)
A	80	inactivo	80	inactivo	80	inactivo	80	inactivo
B	80	inactivo	80	inactivo	80	inactivo	80	inactivo
C	40	> 2	40	1	40	1	40	2
	80	> 2	80	1	80	1	80	2
D	40	2	40	1	40	1	40	3
	80	> 2	80	1	80	1	80	4

De estos resultados se deduce que en to-
dos los ensayos utilizados, los productos de este
invento (C y D) son acusadamente más activos que
los productos A y B.

5. Este invento se refiere también a las
composiciones agrícolas que contienen por lo menos
un éster fosfórico de fórmula general (I) en aso-
ciación con uno o más diluyentes compatibles con -
el producto o los productos activos, y convenien-
tes para la utilización en agricultura.

10. Las composiciones pueden ser sólidas si
se emplea un diluyente sólido pulverulento compati-
ble, tal como el talco, la magnesia calcinada, la
tierra de infusorios, el fosfato tricálcico, el -
15. polvo de corcho, el negro absorbente o también una



- arcilla, tal como el caolín o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan ventajosamente por triturado del compuesto activo con el diluyente sólido o por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación de éste y, si es necesario, molturación del producto para obtener un polvo.
5. Pueden también obtenerse composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que se disuelven o dispersan el producto o los productos de acuerdo con este invento. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidroorgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones o emulsiones, pueden contener agentes de mojadura, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no-iónico, por ejemplo, sulforricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensados de óxido de etileno, tales como los condensados de óxido de etileno con el octilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhidrosorbitoles que se han solubilizado por esterificación de los radicales hidroxilados libres, por condensación con el óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no-iónico, ya que no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, los ésteres fosfóricos de acuerdo con este invento, pueden utilizarse en forma de concentrados autoemulsionables que contengan la substancia activa disuelta en el agente dispersante, o en un disolvente compatible con dicho
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



agente; una sencilla adición de agua permite obtener composiciones dispuestas para el uso.

5. Los Ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo indican de qué modo puede aplicarse este invento a la práctica.

EJEMPLO 1.

10. A una solución de 75,3 g. de cloroacetato de butilo-terciario, en 500 cc de acetona, se le agregan 102 g. de O,O-dietilditiofosfato amónico. Se agita durante 8 horas a la temperatura del laboratorio. Después de una noche de reposo, se filtra el precipitado de cloruro amónico formado y se concentra la solución acetónica, a presión reducida. El aceite residual se trata con 250 cc. de cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente con 250 cc. de agua, 200 cc de una solución acuosa de bicarbonato potásico al 10%, y 200 cc. de agua. Después del secado mediante sulfato sódico y concentración a presión reducida, se obtienen 147 g. de O,O-dietilditiofosforilacetato de butilo-terciario, en forma de aceite que destila a 125-127º, bajo 0,5 mm. de mercurio.

25. El cloroacetato de butilo-terciario, que sirve de material de partida, se prepara de acuerdo con Baker, Org. Synth, 24, 21 (1944).

EJEMPLO 2.

30. Durante 8 horas se agita a la temperatura del laboratorio una mezcla de 19 g. de O,O-dimetilditiofosfato amónico y de 15 g. de cloroacetato de butilo-terciario en 100 cc. de acetona. Después de



reposar durante una noche, se filtra el precipitado -
de cloruro amónico formado y se concentra la solución
acetónica a presión reducida. El aceite residual se -
recoge en 150 cc de cloruro de metileno y la solución
5. obtenida se trata del mismo modo que en el Ejemplo 1.
Después del secado sobre sulfato sódico y concentra-
ción a presión reducida, se obtienen 24 g. de O,O-di-
metilditiofosforilacetato de butilo-terciario, en for-
ma de aceite.

10. EJEMPLO 3.

A una solución de 25 partes de O,O-dietil-
ditiofosforilacetato de butilo-terciario en 20 par-
tes de xileno, se le añaden 5 partes de un produc-
to de condensación de octilfenol y de óxido de eti-
15. leno, a razón de 10 moléculas de óxido de etileno
por molécula de octilfenol. La solución obtenida
se utiliza, después de dilución adecuada con el -
agua, para destruir los pulgones, las arañas rojas,
las orugas. Según el efecto deseado, se precisan -
20. concentraciones de 5 a 50 g. de materia activa -
por hectólitro, para obtener buenos resultados.

EJEMPLO 4.

Se mezclan íntimamente 5 partes de
O,O-dietilditiofosforil-acetato de butilo-terciario
25. con 95 partes de talco. Después de machacado, el
polvo obtenido se utiliza para destruir los mismos
parásitos del Ejemplo 3.

N O T A

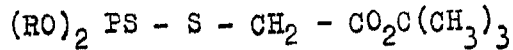
30. Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarlo en la -



práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

- 5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 5 de Enero de 1.965 bajo el número PV. 880, 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 de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES FOSFORICOS CON PROPIEDADES INSECTICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

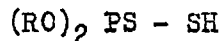
- 15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos con propiedades insecticidas, de fórmula general:



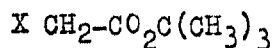
20.

en la que R representa un radical metilo o etilo, caracterizado porque se hace actuar una sal alcalina o amónica, de un ácido dialcohiditiofosfórico de fórmula general:

25.



sobre un éster de fórmula general:



30.

en la que X representa un residuo de éster reactivo

- 11 321470

-5 ENE 1966



y R se define como antes.

2ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos con propiedades insecticidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara. -5 ENE 1966

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

por p. Firmado F. Hernández Ruiz