

PATENTE DE INVENCION

Ref: U.S.A. 468.930 and 468.986.



323697

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de un compuesto insecticida a base de fosforoamidotiato".

=====

*Solicitante:* CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana, residente en 200 Bush Street, San Francisco, California, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un grupo de composiciones insecticidas de novedad único en su género y a su uso en la exterminación de insectos. De una forma mas particular se refiere a composiciones insecticidas que contienen O-alkil -S-alkil fosforoamidotiato

5.



y su extraordinaria eficacia en el exterminio de insectos de una forma sistemática.

Los fosforoamidotioatos que encuentran uso como ingredientes activos de las composiciones de este invento tienen la fórmula estructural:

5.



donde R y R' son alquil de 1 a 6 átomos de carbono y R'' se elige del grupo consistente en hidrógeno y alquil de 1 a 4 átomos de carbono. De preferencia R'' es hidrógeno y, mejor aún, R y R' son metil y R'' hidrógeno.

10.

Son muestras de los fosforoamidotioatos que pueden hallar uso en este invento los siguientes: O-metil-S-metil fosforoamidotioato, O-metil-S-etil fosforoamidotioato, O-etil-S-metil fosforoamidotioato, O-etil-S-etil fosforoamidotioato, O-metil-S-metil metilfosforoamidotioato, O-etil-S-propil etilfosforoamidotioato, O-butil-S-metil propilfosforoamidotioato, O-hexil-S-amil butilfosforoamidotioato, O-butil-S-hexil metilfosforoamidotioato, O-butil-S-hexil metilfosforoamidotioato, etc.

15.

20.

Los fosforoamidotioatos de las composiciones y procedimientos de este invento pueden prepararse reaccionando un O,O-dialquil clorofosforotioato con amoniaco o una alquilamina primaria y calentando después el pro-



ducto de la reacción en presencia de un agente apropiado de alquilación. Se pueden usar agentes de alquilación tales como los alquil haluros, particularmente los duros, v.g., dimetilsulfato, dietilsulfato, diamilsulfato, etc. En determinadas circunstancias solo se pueden usar pequeñas cantidades de agentes de alquilación. No obstante, se usarán normalmente cantidades que excedan las proporciones estequiométricas.

10. En la reacción entre el clorofosforotioato y el amoniaco o alquilamina, es preferible usar un diluyente inerte como puede ser un disolvente aromático o parafínico. El amoniaco y las alquilamidas gaseosas pueden pasarse como tales por la solución del fosforotioato. Las alquilamidas primarias líquidas pueden añadirse directamente a la solución. El diluyente inerte se extraerá normalmente antes de añadir el agente de alquilación. La extracción del diluyente se realiza de una forma conveniente por separación. El calentamiento de la reacción sometida a separación tendrá lugar normalmente a temperaturas comprendidas entre 20-80°C. Por conveniencia se pueden emplear en esta fase temperaturas de reflujo. El agente de alquilación puede extraerse del producto final mediante procedimientos conocidos como, por ejemplo, destilación. La preparación y purificación final del producto
15. puede conseguirse disolviéndola en un disolvente inerte, extrayendo los subproductos insolubles y separando el disolvente al vacío.
- 20.
- 25.

30. El ejemplo siguiente se expone al objeto de ilustrar la preparación de O-alquil-S-alquil fosforoamido tioatos que se emplean en los procedimientos y composi-



ciones de este invento. Este ejemplo se expone a título de ilustración solamente sin que limite en modo alguno el invento que se describe en la presente memoria.

EJEMPLO 1

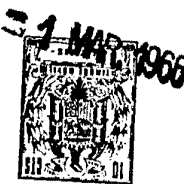
5. Se cargó en un matraz una parte de O,O-dimetil-clorofosforotioato disuelta en 600 mililitros de benceno y se enfrió en un baño de hielo. Se pasaron por esta solución 36 gramos de amoníaco gaseoso. La temperatura se mantuvo a 10-15°C. Se dejó que se sedimentaran los sólidos, se filtró la solución y se lavó la torta de sal con benceno. Entonces se separó la solución a 60°C y 20 milímetros Hg. El producto separado se combinó con 100 mililitros de metil ioduro y se reflujo durante 6 horas. Entonces se separó la mezcla de nuevo a 60°C y 20 milímetros de mercurio y se disolvió el aceite residual en 570 mililitros de un disolvente con un 80% de diclorometano y 20% de hexano con agitación; se filtró la solución y se extrajeron los sólidos. Se separó del disolvente del filtrado a 60°C y 20 milímetros Hg dejando 98 gramos de O-metil-S-metil fosforoamidotioato. Se observó este compuesto como un líquido amarillo pálido de viscosidad moderada que cristalizó en reposo, fundiéndose totalmente a los 32°C. Análisis: calculado - % P, 21,95; % S, 22,70; % N, 9,93. Hallado - % P, 21,10; % S, 22,61; % N - 9,50.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Se probó la eficacia como insecticidas sistemáticos del fosforoamidotioato descrito anteriormente y de fosforoamidotioatos preparados de una manera similar, todos ellos como pulverización sobre el terreno y como aplicación a los tallos de las plantas.



El procedimiento de impregnación del terreno se denomina "Método A" en la Tabla I; se lleva a cabo de la forma siguiente: El ácaro de dos lunares (*Tetranychus telarius* L.) es el insecto empleado con las judías de la peladilla o frijoles de media luna (*Phaseolus limensis*) Ford Hook como planta del experimento. Se preparó una solución del tóxico en acetona con un contenido de 12 gotas de un emulsionador previamente mezclado. Se diluyó la concentración deseada de tóxico con 10 partes de agua y se vertió por el suelo alrededor de las plantas 40 mililitros de la solución acuosa. Se infestaron las plantas con ácaros colocando plantas nacidas 10 a 14 días antes en criadero de ácaros y se colocaron hojas infestadas procedentes de la colonia en almacenamiento sobre las citadas plantas. Después de 48 horas se inspeccionó la mortalidad ocurrida en las plantas. Los datos de la Tabla I exponen el control en porcentaje ejercido por las concentraciones de tóxico indicadas.

El método denominado "Método B" de la Tabla I emplea el mismo organismo usado en el Método A con frijoles de media luna o judías de la peladilla Ford Hook. Se aplicaron aproximadamente 3 gotas de la solución tóxica a la concentración deseada al tallo por debajo de los cotiledones mediante un cuentagotas. Después de 48 horas se infestaron las plantas con ácaros colocando hojas infestadas con ácaros sobre las plantas en un ambiente templado. Después de 48 horas se registró la mortalidad. Los resultados de este experimento se exponen también en la Tabla I.

- 6 - 323697



T A B L A I

Compuesto	Método A		Método B	
	ppm	% de control	ppm	% de control
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \backslash \text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3\text{S} / \end{array}$	100	100	5000	100
	30	100	2500	100
	10	98	1250	90
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3\text{S} / \end{array}$	10	95	1250	95
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} / \end{array}$			1250	73
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{S} / \end{array}$	10	88		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} / \end{array}$	20	97		
	10	82		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} / \end{array}$	25	82		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \backslash \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_8 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} / \end{array}$	25	99		



5. Se llevaron a cabo con otras plantas e insectos ensayos sistemáticos adicionales según el procedimiento de rociado del suelo (Método A) descrito anteriormente usando O-metil-S-metil fosforoamidotioato. Los resultados de estos experimentos se exponen en la Tabla II.

T A B L A II

Planta/Plaga	Concentración ppm	% de Control
Frijol de media luna/ ácaros de doble lunar resistentes a los fog fatos <sup>†</sup>	40	99,5
	20	93
	10	4,5
Pepinos/Afidos <sup>††</sup>	10	100
	5	92
	2,5	74

<sup>†</sup> Frijoles de Ford Hook; Tetranychus telarius L.  
Basado en la mortalidad después de 5 días.

<sup>††</sup> Nacionales para conservación en vinagre; Afido gossypii Glover

Adicionalmente se evaluaron los fosforoamidotioatos preferidos del presente invento como insecticidas de contacto contra áfidos y moscas.

10. El método empleado para obtener los datos correspondientes a los áfidos emplea Afido gossypii Glover como organismo de ensayo con pepinos (variación pepinillos nacionales para vinagre) como planta receptora. En este procedimiento se cortaron discos de una hoja primaria con un

323697



- taladracorchos del № 15. Se colocó el disco en el fondo de un vaso de filtración de 100 mililitros y se colocó un embudo de gas sobre el disco de hoja. Se hicieron penetrar de 50 a 100 organismos en el embudo y sobre el disco de hoja. El disco infestado de la hoja se colocó en un cuenco Petri con dos círculos de toalla de papel cubriendo su fondo humedecidos con 16 gotas de agua. Se dejaron reposar los organismos durante unas 2 horas.
- 5.
- Se diluyó una solución de acetona al 1% del ingrediente antiguo con agua hasta alcanzar la concentración deseada. Se roció el disco con la solución del ingrediente activo, se dejó secar y se observó la mortalidad a las 24, 48 y 72 horas. El porcentaje de control se determinó de acuerdo con una regla fija.
- 10.
- El método usado para obtener los datos sobre moscas emplea la mosca común. Mosca Doméstica L. Una solución de acetona al 1% del tóxico se diluyó adicionalmente con acetona hasta alcanzar la concentración deseada y se puso en una jeringuilla de 1 ml. para desplazar dosis de 0,5 γ. Se anestesió una mezcla al azar de moscas machos y hembras con CO<sub>2</sub> y se eligieron 3 grupos de 20 moscas cada uno colocándolos en cuadrados de cartón corrugado. Se aplicó directamente a cada una de estas moscas dos dosis de 0,5 γ de la solución de acetona con la jeringuilla. Cada grupo se colocó entonces en una jaula de recuperación de 0,236 litros junto con un trozo de mecha de algodón empapada en agua. Se colocaron las jaulas en una cámara de recuperación a 23,88°C y se observó la mortalidad a las 24 horas. El control se expresa como el porcentaje de moscas muertas después de este período. Los resul-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tados de este ensayo insecticida por contacto se exponen en la Tabla III.

T A B L A III

Compuesto	<u>Afidos</u>		<u>Moscas</u>	
	ppm	% de control	ppm	% de control
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \backslash \uparrow \\ \text{CH}_3\text{S} / \text{P}-\text{NH}_2 \end{array}$	30	96	66,5	100
	10	50	15	87
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \uparrow \\ \text{CH}_3\text{S} / \text{P}-\text{NH}_2 \end{array}$	30	97	62	100
	10	88	15	100
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} / \text{P}-\text{NH}_2 \end{array}$	30	84	62	100
	10	48	15	97
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \backslash \uparrow \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{S} / \text{P}-\text{NH}_2 \end{array}$	30	22		
	10	10		

Además de las formulaciones y aplicaciones específicas de la clase de fosforoamidotoatos de este in-

5. vention representados en los ensayos anteriores, estos compuestos pueden dispersarse en otros vehículos sólidos y líquidos inertes. Los vehículos sólidos, como la arcilla, pueden encontrarse en forma de polvos, gránulos o polvos susceptibles de ser humedecidos. Una formulación sólida
10. preferida consiste en un 2 a un 10 por ciento en peso de



tóxico sobre gránulos de arcilla.

- En general, los fosforoamidotioatos de los procedimientos y composiciones de este invento son miscibles en agua. Dependiendo del tamaño de los grupos alquil enlazados con el oxígeno y azufre de estos compuestos, pueden ser también solubles en aceite. Aún más, el solvente que se emplee dependerá de las características de solubilidad de los compuestos particulares en formulación. Por ejemplo, los que tienen grupos alquil tales como hexil, amil y butil serán solubles en cierto modo en disolventes comunes de hidrocarburos saturados y aromáticos. Por consiguiente, dichos disolventes serán apropiados para emplearse en formulaciones líquidas con esos compuestos más altos en grupos alquil. Por otra parte, algunos de los compuestos bajos en grupos alquil, en particular cuando los grupos alquil enlazados con el azufre y el oxígeno son ambos metil, son completamente insolubles en hidrocarburos saturados. Para formular este tipo de compuestos es necesario emplear disolventes polares miscibles en agua. Por ejemplo, los compuestos de O-metil-S-metil se consideran solubles en cloroformo, cloruro de metileno, disolventes comunes oxigenados, metiletíl-cetona, N-metil pirrolidona, etc.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Las formulaciones líquidas preferidas de los O-alquil-S-alquil fosforoamidotioatos de este invento comprenden aproximadamente de un 10 a un 80 por ciento en peso de fosforoamidotioato en un disolvente líquido apropiado.

25.

Además, estos compuestos no solamente pueden aplicarse solos o mezclados con otros compuestos de la clase descrita, sino que también pueden usarse en combinación

30.



con otros tóxicos activos en la formulación de composiciones para el control de plagas de infestación de plantas.

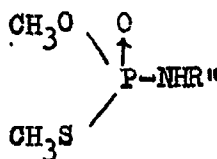
- Los compuestos, con o sin un vehículo apropiado o diluyente, pueden aplicarse en cantidades tóxicas sobre cualquier área ambiental o habitat propicios a las plagas de insectos o susceptibles a sus ataques. Por ejemplo, se pueden rociar por pulverización las composiciones o aplicarse directamente a la planta u otro lugar de infestación, o bien sobre la semilla de la planta, o rociarse sobre el terreno u otro medio ambiente inmediato de las plantas o usarse de modos similares convenientes para el control de los insectos.
- 5.
- 10.

N O T A

15. 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.
20. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica, con fechas 11 de julio de 1965, nº 468.930 y 1 de julio de 1965, nº 468.986; 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 UN COMPUESTO INSECTICIDA A BASE DE FOSFOROAMIDOTIOATO"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de un com-



puesto insecticida a base de fosforoamidotioato", caracterizado porque se mezcla un O-metil-S-metil fosforoamidotioato de fórmula



5. en la cual R'' significa hidrógeno ó alquilo, preferentemente hidrógeno, que se obtiene haciendo reaccionar un O,O-dimetil clorofosforotioato con amoniaco ó una alquilamina primaria y ulterior calentamiento del producto de reacción en presencia de un agente de metilación, con un líquido ó un vehículo sólido para el mismo, preferentemente conteniendo también un emulsionador.
- 10.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 20-80°C, preferentemente a la temperatura de reflujo.

15.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente de metilación es un ioduro metílico.

323697



4a.- "Procedimiento para la obtención de un compuesto insecticida a base de fosforoamidotioato", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 MAR 1966

Madrid

CHEVRON RESEARCH COMPANY

J. GOMEZ ACEBO, Y MODET  
por el Firmador A. GARCIA BRAVO