

1

329862



802

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS
INSECTICIDAS"

A favor de: STAUPFER CHEMICAL COMPANY

Residentes en: 380 MADISON AVENUE, NEW YORK (USA)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

Inventor: KAROLY SZABO y JOHN GARY BRADY

.....

369002-4

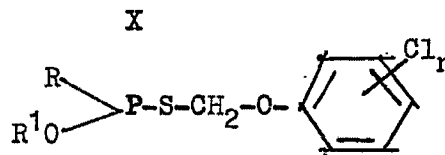


5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento de obtención de compuestos insecticidas, de acuerdo con la descripción que de la misma se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 Este invento se refiere a ciertos nuevos compuestos químicos y al uso de dichos compuestos como insecticidas y acaricidas. Los compuestos son particularmente valiosos por sus propiedades acaricidas y pesticidas. Se ha encontrado que estos compuestos son útiles en la eliminación y control de numerosas plagas de insectos como se demostrará más adelante.

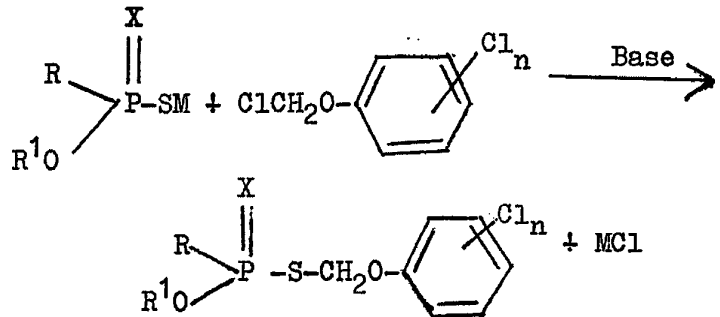
Más específicamente, el invento se refiere a compuestos de la fórmula

15



20 en la que R está seleccionado del grupo consistente en radicales de alquilo, alkoxido, haloalquilo y fenilo, R¹ es un radical de alquilo inferior, X está seleccionado del grupo consistente en oxígeno y azufre y n es un interger de 1 a 3, inclusive.

25 Los compuestos del presente invento pueden fabricarse de acuerdo con la siguiente reacción general.



30

35

40

45

en la que R, R¹, X y n se definen como anteriormente, M es hidrógeno o un metal alcalino. Cuando X es azufre la reacción se realiza preferentemente en un solvente inerte mezcladno el eter fenilo-substituido de clorometilo y el ácido fosfoniódico-substituido o su sal de metal alcalino en presencia de una base orgánica, tal como la trietilamina. Cuando X es oxígeno, la materia prima tioato de fosfoniocloruro substituido se hidroliza primero para convertirla en ácido fosfoniótico y después se añade eter fenilo-substituido del clorometilo substituido en presencia de la solución de hidrólisis básica. El producto de cada caso se recupera por extracción con un solvente orgánico inerte y la evaporación del disolvente. En el caso de que el sub-producto sea un haluro de metal alcalino puede eliminarse sencillamente por filtración antes de la extracción.

Los siguiente ejemplos ilustran la preparación de los compuestos del presente invento según la anterior descripción.

50

Ejemplo I

Preparación de O-Etil-S- (2,4,5-triclorofenoximetil)-etil-fosfoniódico. Se disolvieron Clorometil-(2,4,5,-triclorofenil-eter (37,2 g.) y ácido O-etil-etilfosfoniódico (25,5 g.) en 130 ml. de benceno. Se añadió trietilamina (15,3 g.) gota a gota a la mezcla vigorosamente agitada. Siguió una reacción exotérmica y tuvo lu-

55



gar la precipitación de la sal de clorhidrato de la trietilamina. Cuando se terminaron la adición y la reacción - exotérmica se reflujo la mezcla durante una hora.

60 Se dejó que la mezcla se enfriase a la temperatura ambiente y después se filtró. El filtrado se lavó con 300 ml. de solución de hidróxido de calcio y agua al 1%, subsiguientemente. La capa orgánica se secó con sulfato de magnesio y se extrajo el solvente para proporcionar un aceite amarillo y viscoso que se solidificó al reposo.
65 Después de la recristalización del hexano se observó un punto de fusión de 73°C. Se obtuvo un producto de 94%.

Ejemplo 2

Preparación de O-Etil--S- (2,4-diclorofenosimetil)

70 etilfosfonicato. Se colocaron en un frasco de reacción 10,3 gramos de tioato de O-etil-etilfosmocloruro y 30 ml. de etanol y 12 ml. de agua. A la mezcla agitada se le añadió una solución de 6,7 gramos de hidróxido de potasio en 6 ml. de agua. Cuando se completó la adición, la temperatura era aproximadamente de 60°C. Se calentó la mezcla
75 a 70°C durante una hora. Se le añadió a la mezcla calentada 9,5 de eter 2,4-diclorofenil-clorometil y se completó la reacción refluendo la mezcla durante media hora.

80 Cuando se enfrió la mezcla de la reacción a la temperatura ambiente, se vertió en 50 ml. de agua. Se reparo un aceite incoloro que fue extraído y recuperado, La porción acuosa se extrajo a continuación con benceno. Las capas orgánicas se combinaron y se secaron con sulfato de magnesio. Los solventes y material volátil se eliminaron calentando la mezcla a 158°C a 2mm. de presión.



85 Se recuperó e identificó como el compuesto titulado un producto aceitoso amarillo pálido con un índice de refracción de 1,5533 a 25°C.

Se prepararon los siguientes compuestos adicionales usando los métodos de los ejemplos precedentes. Se han asignado números de compuesto a cada compuesto y en bien de la conveniencia se usan en adelante en todo el balance de la aplicación

TABLA I

Compuesto número	R		X	n	m.p.o n _D ²⁵
	R ¹ O	R	X		
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	3	73°C
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	2	57°C
3	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	S	3	1.5795
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	1	1.5776
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	2	1.5678
6	C ₂ H ₅	CH ₃	S	2	47°C
7 ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	2	1.5533
8	ClCH ₂	C ₂ H ₅	S	2	1.5959
9	C ₂ H ₅	CH ₃	O	2	1.5602
10	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	O	3	1.5520
11	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	O	1	1.5283
12	CH ₃ O	C ₂ H ₅	S	1	1.5665
13	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	S	1	1.5688



- 4 AC

Compuesto número	R	R ¹	X	n	m.p. O n _D ²⁵
14	CG ₃	CH ₃	S	1	1.5958
15	CH ₃	CH ₃	S	2	1.6062
16	CH ₃	CH ₃	S	3	103 ⁹⁰ C
17	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	S	3	1.5873
18	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	S	2	1.5743
19	CH ₃ O	C ₂ H ₅	S	2	1.5762
20	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	O	2	1.5405
21	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅	O	3	1.5905

Compuesto No. 1 preparado en el Ejemplo 1

Compuesto No. 7 preparado en el Ejemplo 2

La clase de los compuestos caracterizados por los ejemplos precedentes se han considerado que posee valiosas propiedades pesticidas. Las siguientes pruebas hacen ver algunos de los insectos comunes en los que se encontró que los compuestos eran activos. Las pruebas se condujeron según los siguientes métodos.

Pruebas de valoración de insecticida. Se sometieron cuatro especies de insectos a las pruebas de evaluación para insecticidas:

- (1) Mosca doméstica (HF) - Mosca doméstica (Lin.)
- (2) Cucaracha americana (AR) - Periplaneta americana (Lin)
- (3) Cucaracha alemana (GR) - Blatella germánica (lin.)
- (4) Oruga de las marismas (SMC) - Estigmene Acrea (Drury)

Los insectos de la prueba (AR) y (GR) fueron enjaulados en tubos de cartulina con las bases de celofan y los topes o partes superiores de nylon de malla gruesa. A cada jaula se le proveyó de alimentos y agua. Se emplaron



de 10 a 25 insectos por jaula. A los insectos enjaulados se les roció con los compuestos activos en prueba-
a varias concentraciones. Las dispersiones de los com-
puestos de prueba se prepararon disolviendo 0,10 gramos de :
145 material tóxico en diez mililitros de acetona. Esta so-
lución se diluyó entonces con agua que contenía 0,0175%
v/v de Sponto 221^R, un agente emulsificador. La canti-
dad de agua añadida fue suficiente para proporcionar -
150 concentraciones de ingrediente activo que variaba des-
de 0,10% a 0,001%. Las lecturas finales de mortalidad-
se tomaron después de setenta y dos horas.

Las pruebas de evaluación de la mosca domés-
tica (HF) difirieron de la siguiente forma. El tóxico-
155 se disolvió en un disolvente volátil, preferentemente-
acetona, el compuesto activo fue introducido por pipe-
ta en una base de platillo de Petri, se le dejó secar-
al aire y se colocó después en un tubo de cartulina.-
Se enjaularon en el tubo veinticinco moscas hembras,-
160 de tres a cinco días de edad. Las moscas estuvieron -
continuamente expuestas al residuo conocido del com-
puesto activo en la jula. Las lecturas finales de mor-
talidad se tomaron cuarenta y ocho horas después de -
la iniciación del ensayo: Los valores Ld-50 se calcula-
165 ron usando procedimientos bien conocidos.

Solamente se seleccionaron ciertos compues-
tos para estudios de toxicidad de estómago y por contac-
to en la oruga de las marismas. Se hicieron varias dilu-
ciones de una concentración inicial de 0,1% y siguiendo
170 hacia abajo hasta que se alcanzaron valores LC-50. Se



175

sumergieron hojas de hidrolápató menor, de aproximadamente cinco pulgadas de largo, en suspensiones acuosas de los materiales de ensayo durante cinco segundos. -- Después se colocaron las hojas en recipientes de una pin- ta con los tallos sobresaliendo a través de pequeños - orificios en las bases dentro de frascos conteniendo - agua. Se introdujeron 5 larvas de oruga de 8 a 10 días de edad y se cerró el recipiente con una tapa de plati- llo de Petri. Se tomaron lecturas de mortalidad a las- venticuatro y a las setenta y dos horas.

180

Los resultados de las pruebas anteriormente- descritas se relacionan en la Tabla II.

TABLA II

Actividad de los insectos

185

Compuesto número	Inserto			
	HF	AR	GR	SMC
1	1.5 ug	.05%	-	.003%
2	10.	.01	-	.01
3	10.	.03	-	.008
4	10.	.03	-	.03
5	30	-	-	.01
6	8	.03	-	-
7	1	.1	-	.01
8	50	-	-	-
9	3	.07	-	.01
10	25	-	-	-
11	10	-	-	-
12	10	-	-	-
13	5	-	.05%	-
14	10	-	.03	-
15	8	-	.005	-

190

195

200



	16	25	-	.1	-
	18	25	-	-	-
	19	8	-	.05	-
205	20	5	-	-	-
	21	25	-	-	-

Ensayo de evaluación acaricida. El ácaro araña, Tetranychus telarius, (Lin) se empleó en las pruebas para actividad acaricida. Se enfestaron plantas juvenes de alu-
210 bias pintadas con varios cientos de ácaros. Se prepararon dispersiones de compuestos de ensayo disolviendo 0,10 gra-
mos del material de ensauo en 10 mililitros de acetona. --
Esta solución se diluyó después con agua que contenía --
215 0,0175% v/v se Sponto 221^R, un agente emulsificador. La --
cantidad de agua fué suficiente para dar concentraciones-
de ingrediente activo que variaba de 0,10% a 0,001%. Las-
suspensiones de ensayo se pulverizaron sobre las plantas-
infestadas de alubias pintas. Después de siete y catorce-
220 días de examinaron las plantas para comprobar la existen-
cia de formas post-embriónes de ácaros así como la de hue-
vos . El porcentaje de mortalidad se determinó por compa-
ración con plantas de control que no habían sido rociadas
y se calculó el valor LC-50 usando procedimientos bien --
225 conocidos. Los valores LC-50 se informan bajo las colum-
nas "acaro araña" - Two Spottef Mite" en la siguiente ta-
bla; PE indica formas post-embriones mientras "E" indica-
huevos.



TABLA III
Actividad micticida

	<u>Compuesto número</u>	<u>Two-Spotted Mite</u>	
		<u>PE</u>	<u>E</u>
230	1	.03%	.003%
	2	.003	.003
	3	.1	.1
	4	.008	.03
235	5	.001	-
	6	.03	-
	7	.008	.08
	8	.01	.08
	9	.01	.03
240	10	.05	-
	11	.03	-
	12	.05	-
	13	.005	.005
	14	.01	.03
245	15	.01	.03
	16	.008	-
	17	.03	-
	18	.008	.01
	19	.03	-
250	20	.05	-
	21	.01	.01

Los compuestos del presente invento pueden aplicarse a una habitación de insectos nocivos en formas bien

255



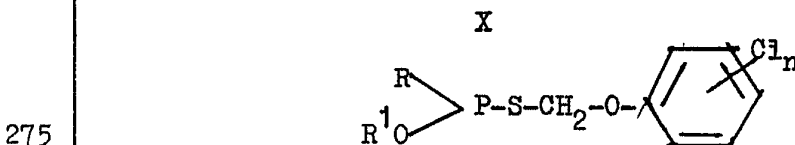
260 conocidas a los especialistas en el ramo, tales como polvos, pulverizaciones de soluciones o dispersiones y similares.

265 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere o modifique sustancialmente sus características fundamentales.

Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

REIVINDICACIONES

270 1ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE COMPUESTOS INSECTICIDAS, caracterizado esencialmente porque su parte de la fórmula



280 en la que R está seleccionado del grupo consistente en radicales de alquilo, alkóxido, haloalquilo y fenilo, R¹ es un radical alquilo inferior, X está seleccionado del grupo consistente en oxígeno y azufre y n es un intergen de 1 a 3 inclusive, obteniéndose el compuesto O-etil-S-(2,4,5 triclorofenoximetil)- etilfosfonioditroato; el compuesto O-etil-S-(2,4 - diclorofenoximetil) - etilfosfonioditroato; el compuesto O-propil-S-(4-clorofenoximetil)- etilfosfonioditroato; el compuesto O-etil-S-(diclorofenoximetil)-

285



290 etilfosfoniolditiato; el compuesto O-etil-S-(2,4,5,-triaclo
tofenoximetal)-fenilfosfoniolditiato; el compuesto O,O-die
til-S-(4-clorofenoximetal)-fosforotiato y el compuesto O-
metil-S-(2,4 diclorofenoximetal)-metilfosfoniolditiato
que, en cantidades eficaces, se aplican sobre los insectos
nocivos en habitaciones.

2^a.- PROCEDIMIENTO SE OBTENCION DE COMPUESTOS
INSECTICIDAS.

295 Todo ello tal y como queda expuesto en la pre-
sente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas folia-
das y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos es-
pacios.

MADRID, 4 de Agosto 1.966

300

LUIS M.^a DE ZUNEUNEGUI
POR PODER

Firmado: FAUSTO SANCHEZ