



331732

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

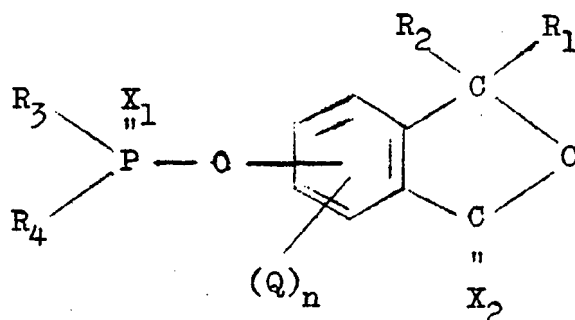
a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES PESTICIDAS"

5 La presente invención se refiere a nuevos
compuestos de organofósforo, a un procedimiento para
prepararlos, y a composiciones pesticidas que los con-
tienen. La invención se refiere también a un método pa
ra combatir insectos mediante dichos compuestos o com-
posiciones.

Los compuestos según la invención están re-
presentados por la fórmula general:

19.5.67.



10 donde R₁ y R₂ representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo sustituido o no sustituido, o R₁ y R₂ forman juntas un grupo alcoholeno, sustituido o no sustituido, unido al anillo de ftalida me
15 diante un doble enlace etilénico; R₃ y R₄ representan, ca da una individualmente, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, o un grupo amino o amino sustituido; Q repre
senta un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, y n es un entero de 0 a 3, siendo los grupos Q iguales o diferentes cuando n es 2 ó 3; y X₁ y X₂ representan cada una indivi
dualmente un átomo de oxígeno o de azufre.

20 Cuando R₁ y/o R₂ representan grupos alcoholo, estos grupos pueden ser iguales o diferentes, y pueden es
tar sustituidos con, por ejemplo, átomos de halógeno. El grupo alcoholeno formado por R₁ y R₂ puede estar también sustituido con, por ejemplo, un átomo de halógeno, siendo
25 un ejemplo preferido de un grupo alcoholeno halógeno-susti



tuído el grupo diclorometileno. Cuando R_3 y/o R_4 representan grupos alcoxi, pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar sustituidos o no sustituidos. Por ejemplo, pueden representar grupos metoxi, etoxi, propoxi, metoxietoxi, aliloxi o etoxicarbonilmetoxi. Cuando R_3 y/o R_4 representan grupos amino sustituidos, estos grupos pueden ser iguales o diferentes. Pueden ser, por ejemplo, grupos alcohilamino o dialcohilamino que contengan de 1 a 4 átomos de carbono en el (los) grupo(s) alcoholo.

10 Los compuestos preferidos de la invención son aquellos en los que R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi, dimetilamino, metoxietoxi, aliloxi o etoxicarbonilmetoxi; n es 0, 1 ó 2; y Q es un átomo de bromo o cloro, o un grupo metoxi. Son compuestos muy útiles aquellos en los que R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan cada una individualmente un grupo metoxi o etoxi; n es 0 ó 1; y Q representa un átomo de bromo.

25 Los compuestos 5-dimetoxifosfinotioíloxiftalida, 5-dimetoxifosfinotioíloxi-1-tioftalida y 5-(metoxi-(2-metoxietoxi)-fosfinotioíloxi)-7-ftalida son particular-

29



mente eficaces como insecticidas, y, por tanto, son compuestos preferidos de la invención.

5 Los compuestos de la invención se pueden usar de forma conocida para los pesticidas de órganofósforo, es decir, se pueden aplicar en mezcla con un vehículo, o con un agente tensoactivo, o con tanto un vehículo como un agente tensoactivo. Por tanto, en la invención se incluyen las composiciones pesticidas que comprenden uno o más compuestos de la invención, junto con un vehículo, o 10 un agente tensoactivo, o tanto un vehículo como un agente tensoactivo.

El término "vehículo", tal como aquí se usa, significa un material que puede ser inorgánico u orgánico, y de origen sintético o natural, con el que se mezcla o 15 formula el compuesto activo, para facilitar su aplicación a la planta, semilla, terreno u otro objeto a tratar, o su almacenamiento, transporte o manipulación. El vehículo puede ser un sólido o un líquido. Se puede usar como vehículo cualquiera de los materiales aplicados usualmente en 20 la formulación de pesticidas tales como, por ejemplo, herbicidas o insecticidas.

Son ejemplos de vehículos sólidos adecuados los silicatos, arcillas, por ejemplo arcilla caolinita, óxidos de silicio hidratados sintéticos, silicatos cálcicos sintéticos, elementos tales como, por ejemplo, carbo-

20-IX-66

29 SEP.



no y azufre, resinas sintéticas o naturales, tales como, por ejemplo, resinas de cumarona, resina o colofonia, copal, goma laca, dammar, policloruro de vinilo, y polímeros y copolímeros de estireno, policlorofenoles sólidos, bitumen, asfaltita, ceras tales como, por ejemplo, cera de abejas, cera de parafina, cera montana y ceras minerales cloradas, y abonos sólidos, por ejemplo superfosfatos.

Son ejemplos de vehículos flúidos adecuados el agua, alcoholes tales como, por ejemplo, isopropanol, cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona, éteres, hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno y tolueno, fracciones de petróleo tales como, por ejemplo, queroseno, hidrocarburos clorados tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, incluyendo compuestos orgánicos licuados, que normalmente son vapores o gases. A menudo son adecuadas las mezclas de diferentes líquidos.

El agente tensoactivo puede ser un agente humectante, un agente emulsificante o un agente dispersante; puede ser no iónico o iónico. Se puede usar cualquiera de los agentes tensoactivos aplicados usualmente para formular pesticidas. Son ejemplos de agentes tensoactivos adecuados las sales sódicas o cálcicas de poliácidos acrílicos, los productos de condensación de ácidos grasos o aminas o amidas alifáticas, que contienen al menos 12 átomos



de carbono en la molécula, con óxido de etileno y/o óxido de propileno; ésteres parciales de los anteriores ácidos grasos con glicerina, sorbitan, sacarosa o pentaeritrita; productos de condensación de alcohilfenoles, por ejemplo p-octilfenol o p-octilcresol, con óxido de etileno y/o óxido de propileno; sulfatos o sulfonatos de estos productos de condensación; y sales de metal alcalino, preferiblemente sales sódicas de ésteres de ácido sulfúrico o de ácidos sulfónicos que contienen al menos 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo laurilsulfato sódico, sec-alcohilsulfatos sódicos, sales sódicas de aceite de ricino sulfonado, y alcohilarilsulfonatos sódicos tales como dodecibencenosulfonato sódico.

Las composiciones de la invención se pueden formular como polvos humedecibles, polvos para espolvorear, gránulos, soluciones, concentrados emulsificables y emulsiones.

Las composiciones de la invención pueden contener ciertos otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores tales como gelatina, cola, caseína, gomas y polialcohol vinílico; polifosfatos sódicos; éteres de celulosa; estabilizadores tales como ácido etiléndiaminotetraacético; otros pesticidas; y aglutinantes, por ejemplo aceites no volátiles.

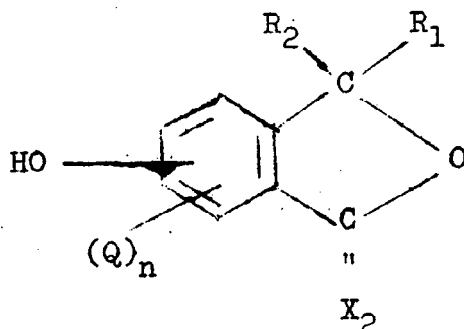
También están comprendidas en el ámbito de la

20-IX-66

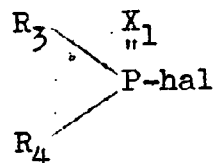


presente invención las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones obtenidas diluyendo con agua un polvo humedecible o un concentrado emulsificable según la invención. Dichas emulsiones pueden ser del tipo agua en aceite o aceite en agua, y pueden tener consistencia espesa, análoga a la "mayonesa".

Según otro aspecto de la invención, las ftalidas de la invención se pueden preparar por un procedimiento que comprende hacer reaccionar bajo condiciones básicas un fenol de fórmula general:



o una sal de metal alcalino del mismo, con un haluro de fórmula general:



donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X_1 , X_2 , Q y n tienen los significados antes indicados, y hal representa un átomo de halógeno

29 SEP.



no. Las condiciones básicas necesarias para la reacción se pueden producir, cuando sea necesario, por adición de una base. Cuando se añade una base, puede ser una base ni trogenada, por ejemplo trimetilamina, o preferiblemente un carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sódico o potásico.

La reacción se efectúa preferiblemente en un medio de reacción líquido inerte, que puede ser un disolvente de los reaccionantes, o de los productos de reacción, o de ambos. Para este fin son especialmente adecuados los medios de reacción inertes tales como acetona y metil iso butil cetona; son adecuados otros medios de reacción, tales como benceno, éter dietílico, cloroformo y tetrahydro furano.

La reacción se puede efectuar a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 50 y 100°C.

Las hidroxiftalidas, usadas como materiales de partida en el anterior procedimiento, se pueden preparar según métodos expuestos en J.C.S., 867-871 (1931); Bull. Soc. Sci. Bretagne, 26, 7-122 (1951), y J. Ind. Chem. Soc., 40, 239-240, 1963. Las hidroxitioftalidas se pueden preparar por acción de pentasulfuro de fósforo sobre una aceto xiftalida, con posterior hidrólisis, dando la sal sódica de la hidroxil-1-tioftalida. Después se puede efectuar la

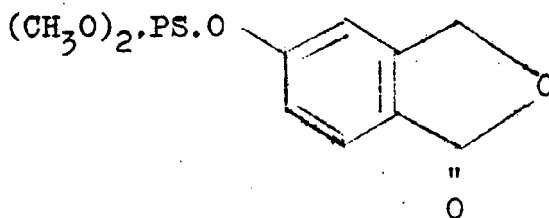
29 SEP



fosforilación sin aislamiento de la hidroxitioftalida intermedia.

Los compuestos de la invención, su preparación y su actividad insecticida se ilustran más en los ejemplos siguientes, en los que las partes en peso (p) y las partes en volumen (v) guardan la misma relación existente entre el kilogramo y el litro.

Ejemplo 1.- Preparación de 5-dimetoxifosfinotioftalida



15 Una mezcla de 5-hidroxitftalida (1,5 p), fosforoclorurotionato de dimetilo (1,6 p) y carbonato potásico anhidro (0,86 p) se calentó a reflujo, con metil isobutil cetona seca (75 v) durante 5 horas. Después de enfriar, se filtró la mezcla de reacción y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo líquido se recogió en cloruro de metileno, se lavó con solución acuosa (25 v) de hidróxido sódico (0,2 N) fría, seguida por agua fría, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de filtrar, el disolvente se separó a presión reducida. La re-

20

25

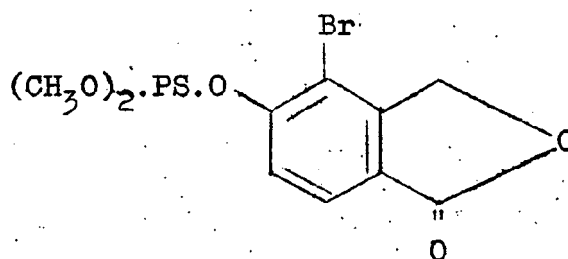


cristalización con hexano dió cristales incoloros de 5-di
metoxifosfinotioíloxiftalida; p.f., 59,5-61,5°C; rendi-
miento, 63%.

Análisis.- Calc. para $C_{10}H_{11}PSO_5$: C, 43,8; H, 4,0; S, 11,7;
P, 11,3%

Hallado: C, 43,6; H, 4,0; S, 11,8; P, 11,0%.

Ejemplo 2.- Preparación de 4-bromo-5-dimetoxifosfinotioi-
loxiftalida



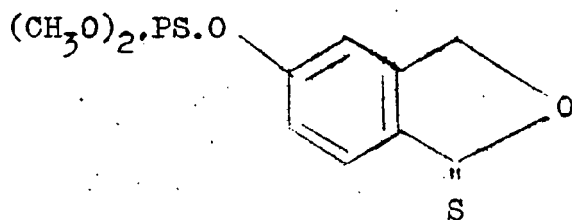
15 Este compuesto se preparó por el método des-
crito en el Ejemplo 1. Se usaron como materiales de parti-
da 4-bromo-5-hidroxiftalida y fosforoclorurotionato de di-
metilo. El producto obtenido fué 4-bromo-5-dimetoxifosfino-
tioíloxiftalida; p.f., 77-79°C; rendimiento, 44%.

20 Análisis.- Calc. para $C_{10}H_{10}PSO_5Br$: C, 34,0; H, 2,8;
P, 8,8; Br, 22,7%

Hallado: C, 34,0; H, 3,1; P, 8,5; Br, 23,0%.

Ejemplo 3.- Preparación de 5-dimetoxifosfinotioíloxi-1-
tioftalida

20-IX-66



5. Una solución de etóxido sódico al 1% en etanol (11,5 v) se añadió a una solución fría de 5-acetoxi-1-tioftalida (1,04 p) en alcohol absoluto (65 v). La sal sódica de 5-hidroxi-1-tioftalida se obtuvo separando el disolvente a presión reducida, a temperatura no mayor de 40°C. Este producto se recogió en acetona y se trató a 10 reflujo durante 15 min con fosforocloruro de 0,0-dimetilo (0,8 p). Después de enfriar, se filtró la mezcla y se separó el disolvente por evaporación a presión reducida.

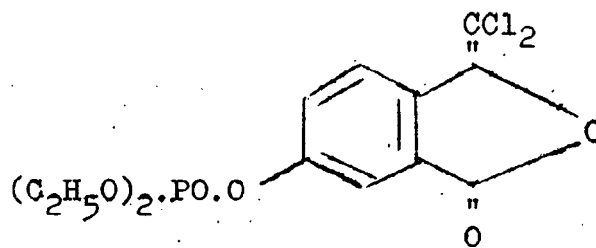
15 El producto, 5-dimetoxifosfinotioíloxi-1-tioftalida, se purificó por cromatografía en una columna de gel de sílice, usando cloruro de metileno como eluyente; p.f., 39-40,5°C; rendimiento, 57%.

Análisis.- Calc. para $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{PS}_2\text{P}_4$: C, 41,4; H, 3,8;

20 P, 10,7; S, 22,05%

Hallado: C, 41,5; H, 3,9; P, 10,5; S, 22,2%.

Ejemplo 4.- Preparación de 3-diclorometilén-6-dietoxifosfiniloxiftalida



5

10

Una mezcla de 6-hidroxi-3-triclorometilftalida (1,35 p), carbonato potásico (0,7 p) y clorofosfato de dietilo (0,8 p) se calentó a reflujo en solución en acetona (50 v) durante 5 horas. La mezcla se enfrió y filtró, y el disolvente se separó bajo presión reducida.

15

El residuo se disolvió en cloruro de metileno (50 v), se lavó dos veces con agua de hielo (25 v), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y el disolvente se separó bajo presión reducida. Se efectuó mayor purificación por cromatografía en columna de gel de sílice; p.f., 58,5-60°C; rendimiento, 73%.

Análisis.- Calc. para $C_{13}H_{13}PO_6Cl_2$: C, 42,5; H, 3,5;

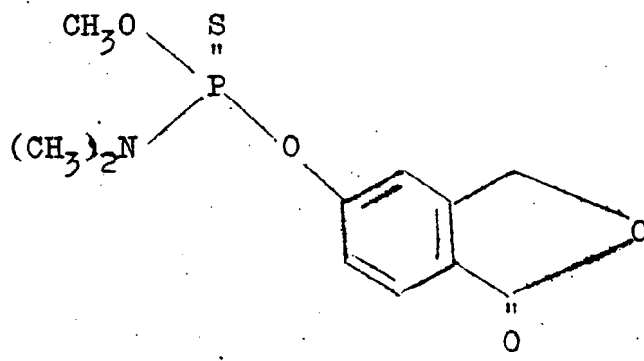
Cl, 19,2; P, 8,5%

Hallado: C, 41,9; H, 3,3; Cl, 18,9; P, 8,8%.

20

Ejemplo 5.- Preparación de 5-(di \bar{m} etoxi-(dimetilamino)-fosfinitioíloxi)-ftalida

20-IX-66



5

10

15

20

25

Una solución de la sal sódica de 5-hidroxiftalida se preparó disolviendo sodio metálico (0,75 p) en metanol seco (100 v), y añadiendo 5-hidroxiftalida (5 p). Se separó el disolvente de esta solución bajo presión reducida, y el residuo así obtenido se disolvió en una mezcla de metil isobutil cetona (150 v) y etanol seco (25 v). La solución resultante se calentó con (dimetilamino)-fosforoclorurotionato de metilo (5,5 p) a 95°C durante 6 horas.

Después de enfriar, el disolvente se separó bajo presión reducida, se recogió el residuo en éter, la solución en éter se lavó con agua, se secó, y se volvió a separar el disolvente bajo presión reducida. El residuo así obtenido se trituroó con una mezcla de cloroformo/tetracloruro de carbono (1:1). La evaporación de la mezcla disolvente produjo un aceite que cristalizó por reposo. Nuevas cristalizaciones con alcohol acuoso (1:1) dieron

5-[metoxi-(dimetilamino)-fosfinotioil]-tioftalida; p.f.,

20-IX-66

29



58-619C.

Análisis.- Calc. para $C_{11}H_{14}O_4$ PSN: C, 46,0; H, 4,9;
N, 4,9%

Hallado: C, 46,3; H, 5,0; N, 4,7%.

5

Ejemplo 6

Los compuestos indicados en la Tabla 1 se prepararon de forma análoga a la descrita en los ejemplos 1 a 5.

20-IX-66

TABLA I

Zadla 1 F-10


Compuesto	Punto de fusión, °C	Análisis
6-dimetoxifosfinotiofloxifitalida	101,5-103	Calc. para C ₁₀ H ₁₁ PSO ₅ : C, 43,8; H, 4,0; S, 11,8; P, 11,3% Hallado: C, 44,0; H, 4,0; S, 12,0; P, 11,2%.
4-dimetoxifosfinotiofloxifitalida	86-88	Calc. para C ₁₀ H ₁₁ PSO ₅ : C, 43,8; H, 4,0; P, 11,3; S, 11,7% Hallado: C, 44,0; H, 4,0; P, 11,2; S, 11,9%
7-dimetoxifosfinotiofloxifitalida	61,5-63	Calc. para C ₁₀ H ₁₁ PSO ₅ : C, 43,8; H, 4,0; P, 11,3; S, 11,7% Hallado: C, 43,7; H, 3,9; P, 11,3; S, 11,8%
4-dietoxifosfinotiofloxifitalida	36-38	Calc. para C ₁₂ H ₁₅ PSO ₅ : C, 47,6; H, 5,0; P, 10,3; S, 10,6% Hallado: C, 47,4; H, 5,2; P, 10,2; S, 10,7%.
5-dietoxifosfinotiofloxifitalida	38,5-40,5	Calc. para C ₁₂ H ₁₅ PSO ₅ : P, 10,3% Hallado: P, 10,2%.
5-dietoxifosfinotiofloxifitalida	66,5-68	Calc. para C ₁₂ H ₁₅ PSO ₄ : C, 45,3; H, 4,7; P, 9,8; S, 20,2% Hallado: C, 45,2; H, 5,0; P, 9,7; S, 20,1%.
5-dimetoxifosfinotiofloxifitalida	119-122	Calc. para C ₁₁ H ₁₃ PSO ₆ : C, 43,4; H, 4,3; P, 10,2; S, 10,5% Hallado: C, 43,5; H, 4,3; P, 10,2; S, 10,7%.
3-diclorometilén-6-dimetoxifosfinotiofloxifitalida	61-63	Calc. para C ₁₁ H ₉ PSO ₅ Cl ₂ : C, 37,2; H, 2,5; Cl, 20,0; P, 8,7% Hallado: C 38,9; H, 2,6; Cl, 21,4; P, 6,9%.
4-cloro-5-(dietoxifosfiniloxi)-6-metoxifitalida	121,5-123,5	Calc. para C ₁₃ H ₁₆ PO ₇ Cl: P, 8,8; Cl, 10,2% Hallado: P, 9,0; Cl, 10,5%.
3-metil-4-(dietoxifosfinotiofloxifitalida)	Acetate incoloro	Calc. para C ₁₁ H ₁₃ PSO ₅ : C, 45,9; H, 4,5; P, 10,8; S, 11,1% Hallado: C, 46,1; H, 4,2; P, 10,6; S, 11,0%.
5-(metoxi-(etoxi)-fosfinotiofloxifitalida)	Acetate amarillo claro	Calc. para C ₁₁ H ₁₃ PSO ₅ : C, 45,9; H, 4,5; P, 10,8; S, 11,1% Hallado: C, 45,6; H, 4,7; P, 10,7; S, 11,1%.



TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C	Análisis
5-(Metoxi-(etoxi)-fosfino- tiofloxi)-1-tioftalida	Aceite amarillo	Calc. para $C_{11}H_{13}P_2O_4$: C, 43,4; H, 4,3; P, 10,2; S, 21,1% Hallado: C, 43,7; H, 4,5; P, 10,2; S, 21,2%.
5-(Metoxi-(isopropiloxi)-fos- fino)-tiofloxi)-ftalida	78-81	Calc. para $C_{12}H_{15}PSO_5$: C, 47,7; H, 5,0; S, 10,6% Hallado: C, 47,7; H, 5,1; S, 10,4%.
5-(disopropoxifosfino)-tiofloxi)- 1-tioftalida	93-94,5	Calc. para $C_{14}H_{19}PSO_5$: C, 48,5; H, 5,5; P, 9,4; S, 18,5% Hallado: C, 51,1; H, 5,5; P, 9,1; S, 18,0%
5-(Metoxi-(2-metoxietoxi)-fos- fino)-tiofloxi)-ftalida	Aceite incoloro	Calc. para $C_{12}H_{15}PSO_6$: C, 45,3; H, 4,7; P, 9,8; S, 10,1% Hallado: C, 45,2; H, 4,6; P, 9,9; S, 10,2%.
5-(Metoxi-(aliloxi)-fosfino- tiofloxi)-ftalida	Aceite incoloro	Calc. para $C_{12}H_{13}PSO_5$: C, 48,0; H, 4,3; P, 10,3; S, 10,7% Hallado: C, 48,3; H, 4,6; P, 10,2; S, 10,6%.
5-(Metoxi-(etoxicarbonilmetoxi)- fosfino)-tiofloxi)-ftalida	Aceite amarillo	Calc. para $C_{13}H_{15}PSO_7$: C, 45,0; H, 4,4; S, 9,3% Hallado: C, 45,0; H, 4,2; S, 9,2%.

Estadística Rec. 28





Ejemplo 7

En este ejemplo se ilustra la preparación de un concentrado emulsificable que contiene un compuesto de la presente invención como ingrediente activo.

5 Los componentes se mezclaron en las proporciones que se indican, y la solución se filtró.

	5-dimetoxifosfinotioíloxi-1-tioftalida	30 p
	Tensiofix AS	1 p
	Tensiofix NS	9 p
10	Shellsol A	hasta 100 v

El Tensiofix AS y Tensiofix NS son, ambos, mezclas mixtas de condensados de polióxido de etileno y alcoholesulfonatos; el Shellsol A es una mezcla de trimetilbenzenos.

15 Ejemplo 8.- Actividad insecticida de los derivados de organofosforoftalida

I. Se preparó una solución en acetona, al 0,1% en peso, del compuesto a ensayar, y se recogió en una jeringa micrométrica. Se anestesiaron con óxido de carbono unas moscas comunes (Musca domestica) hembras, adultas, de 2 a 3 días de edad, y se aplicó sobre el abdomen ventral de cada una 1 gota de 1 microlitro de la solución de ensayo, tratándose 20 moscas. Las moscas tratadas se mantuvieron durante 24 horas en jarras de vidrio, cada

29 SEP



una de las cuales contenía un poco de azúcar granulada co
mo alimento para las moscas, y luego se registró el tanto
por ciento de individuos muertos o moribundos.

5 II. Una cantidad de 0,1 mm de una solución del
compuesto a ensayar, en acetona, al 0,1% en peso, se mez-
cló en un vaso con 100 ml de agua. Se añadieron 20 larvas
de mosquito (Aedes aegypti) de 5 a 6 días de edad (4ª fa-
se), y se almacenaron los vasos durante 24 horas. Luego
se registró el tanto por ciento de larvas muertas y mori-
10 bundas.

III. Los compuestos se formularon como solucio
nes o suspensiones en agua, conteniendo 20% en peso de ace-
tona y 0,05% en peso de Triton X 100 como agente humectan-
te. Las formulaciones contenían 0,2% en peso del compues-
15 to a ensayar. Las anteriores formulaciones se pulveriza-
ron en la superficie inferior de la hoja de unas plantas
de nabo y judía ancha, podadas hasta una hoja cada una.
La pulverización se efectuó con una máquina de pulverizar
que suministraba 375 litros/Ha, pasando las plantas bajo
20 la pulverización sobre una banda móvil. Sobre las hojas
sometidas a pulverización se dispusieron, respectivamente,
10 larvas de polilla dorso de diamante (Plutella maculi-
pennis) en su 4ª fase (8 días de edad), 10 áfidos ápteros
del guisante (Acyrtosiphon pisum) de 6 días de edad, y
25 10 escarabajos de la mostaza (Phaedon cochleariae) adul-

29 SEP 1966



tos, de 1 a 2 semanas de edad, y luego se encerró cada una de las plantas en un cilindro de vidrio, provisto en un extremo de una tapa de muselina. Los recuentos de mortalidad se hicieron al cabo de 24 horas.

5

IV. En ensayos contra los ácaros araña roja de los invernaderos (tetranychus telarius), unos discos de hoja, cortados de plantas de judía francesa, se sometieron a pulverización de la forma descrita en III. Una hora después de la pulverización, se inocularon los discos con 10 ácaros adultos. Los recuentos de mortalidad se hicieron 24 horas después de la inoculación.

10

Los resultados se indican en la Tabla 2.

20-IX-66



TABLA 2

Compuesto	Musca domestica	Aedes aegypti	Phaedon cochleariae	Plutella maculipennis	Acyrtosiphon pisum	Tetranychus telarius
5-dimetoxifosfinotiofloxi-ftalida	A	A	A	A	A	B
5-dimetoxifosfinotiofloxi-1-tioftalida	A	A	A	A	A	B
5-dietoxifosfinotiofloxi-ftalida	A	C	A	A	A	C
4-bromo-5-dimetoxifosfinotiofloxi-ftalida	B	B	A	A	A	C
5-dietoxifosfinotiofloxi-1-tioftalida	A	A	A	A	A	A
5-(metoxi-(etoxi)-fosfino-tiofloxi)-1-tioftalida	A	A	A	A	A	A
5-(metoxi-(etoxi)-fosfino-tiofloxi)-ftalida	A	A	A	A	A	A
5-(2-metoxietoxi)-fosfinotiofloxi-ftalida	C	A	A	A	A	A

A = destrucción del 100%
 B = algo de destrucción
 C = nada de destrucción

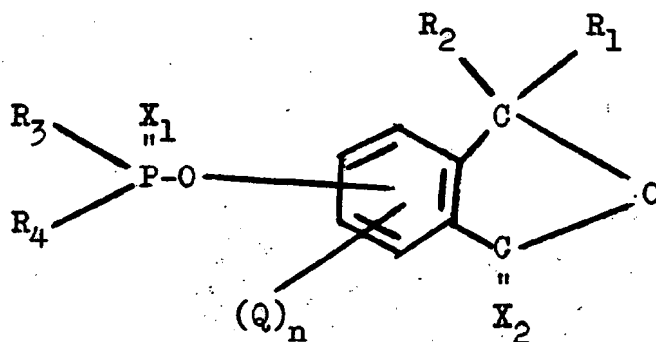
N O T A



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Procedimiento para preparar composiciones pesticidas, que comprende mezclar un vehículo y/o un agente tensioactivo con un compuesto pesticida que tiene la fórmula general:



10

donde R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo sustituido o no sustituido, o R_1 y R_2 forman juntas un grupo alcohileno, sustituido o no sustituido, unido al anillo de ftalida por un doble enlace etilénico; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, o un grupo amino o amino sustituido; Q representa un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, y n es

15

16

19.5.67.



un entero de 0 a 3, siendo los grupos Q iguales o diferentes cuando n es 2 ó 3; y X_1 y X_2 representan, cada una individualmente, un átomo de oxígeno o de azufre.

5

2.- Procedimiento según el punto 1, en el que R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi, dimetilamino, metoxietoxi, aliloxi o etoxicar**bonil**metoxi; n es 0, 1 ó 2; y Q representa un átomo de cloro o bromo, o un grupo metoxi.

10

3.- Procedimiento según el punto 1, en el que R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo metoxi o etoxi; n es 0 ó 1; y Q representa un átomo de bromo.

15

4.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-dimetoxifosfinotioiloxiftalida.

20

5.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-dimetoxifosfinotioiloxi-1-tioftalida.

25

6.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5- $\sqrt{\text{metoxi}}$ -(2-metoxieto-

19.5.67.



xi)-fosfinotioiloxi]-ftalida.

7.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-dietoxifosfinotioiloxiftalida.

5

8.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 4-bromo-5-dimetoxifosfinotioiloxiftalida.

9.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-dietoxifosfinotioiloxi-1-tioftalida.

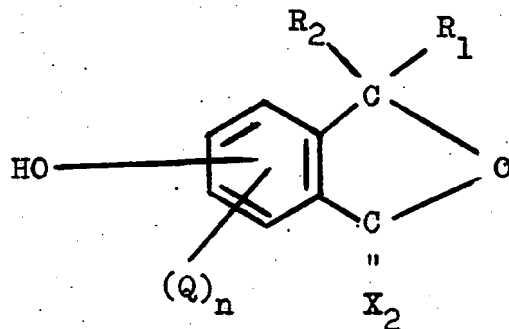
10

10.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-[metoxi-(etoxi)-fosfinotioiloxi]-1-tioftalida.

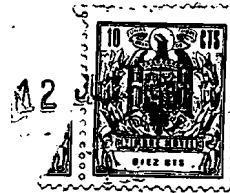
11.- Procedimiento según el punto 1, en el que el compuesto pesticida es 5-[metoxi-(etoxi)-fosfinotioiloxi]-ftalida.

15

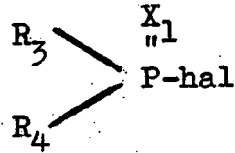
12.- Procedimiento para preparar compuestos pesticidas según el punto 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:



19.5.67.



o su sal de metal alcalino, con un compuesto que tiene la fórmula general:



bajo condiciones básicas, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X_1 , X_2 , Q y n tienen los significados indicados en el punto 1, y hal representa un átomo de halógeno.

13.- Procedimiento según el punto 12, donde la reacción se efectúa en presencia de una base añadida.

14.- Procedimiento según el punto 13, donde la base añadida es una base nitrogenada, o un carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo.

15.- Procedimiento según el punto 14, donde la base añadida es carbonato sódico o potásico.

16.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 12 a 15, donde la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

17.- Procedimiento según el punto 16, donde el disolvente inerte es acetona o metilisobutilcetona.

18.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 12 a 17, donde la reacción se efectúa a temperatura comprendida entre 0 y 150°C.

19.5.67.



19.- Procedimiento según el punto 18, donde la reacción se efectúa a temperatura comprendida entre 50 y 100°C.

5

20.- Procedimiento para preparar composiciones pesticidas.

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

La presente Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

12 JUN 1967

P. A.

Liberto de Esbray
Portada

G.D.S.
19.5.67.

331732



P.- 33.012

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ORGANOFOSFORO"

La presente invención se refiere a nuevos com-
puestos de organofósforo, a un procedimiento para prepara-
rarlos, y a composiciones pesticidas que los contienen.
La invención se refiere también a un método para combatir
insectos mediante dichos compuestos o composiciones.

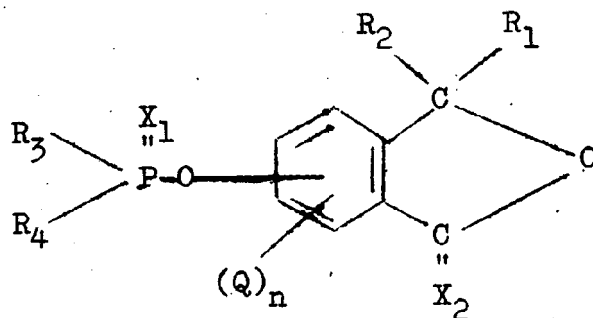
Los compuestos según la invención están re-
presentados por la fórmula general:

20-IX-66



REIVINDICACIONES

1.- Compuestos representados por la fórmula general:



5 donde R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo sustituido o no sustituido, o R_1 y R_2 forman juntas un grupo alcoholeno, sustituido o no sustituido, unido al anillo de ftalida por un doble enlace etilénico; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, o un grupo amino o amino sustituido; Q representa 10 un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, y n es un entero de 0 a 3, siendo los grupos Q iguales o diferentes cuando n es 2 ó 3; y X_1 y X_2 representan, cada una individualmente, un átomo de oxígeno o de azufre.

14 2.- Compuestos según el punto 1, donde R_1 y

20-IX-66



R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi, dimetilamino, metoxietoxi, aliloxi o etoxicarbonilmetoxi; n es 0, 1 ó 2; y Q representa un átomo de cloro o bromo, o un grupo metoxi.

3.- Compuestos según el punto 1, donde R_1 y R_2 representan, cada una individualmente, un átomo de hidrógeno, o representan juntas un grupo diclorometileno; R_3 y R_4 representan, cada una individualmente, un grupo metoxi o etoxi; n es 0 ó 1; y Q representa un átomo de bromo.

4. 5-dimetoxifosfinotioiloxiftalida.

5. 5-dimetoxifosfinotioiloxi-1-tioftalida.

6. 5- $\overline{\text{metoxi}}-(2\text{-metoxietoxi})\text{-fosfinotioiloxi}$ -ftalida.

7. 5-dietoxifosfinotioiloxiftalida.

8. 4-bromo-5-dimetoxifosfinotioiloxiftalida.

9. 5-dietoxifosfinotioiloxi-1-tioftalida.

10. 5- $\overline{\text{metoxi}}(\text{etoxi})\text{-fosfinotioiloxi}$ -1-tioftalida.

11. 5- $\overline{\text{metoxi}}(\text{etoxi})\text{-fosfinotioiloxi}$ -ftalida.

12. Compuestos según el punto 1, específicamente nombrados en lo que antecede.

20-IX-66

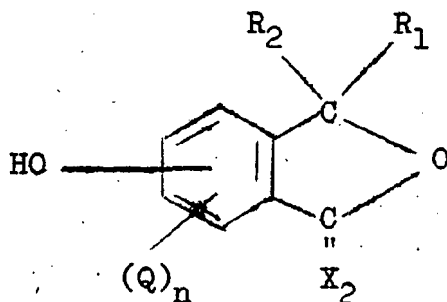
29 SEP.



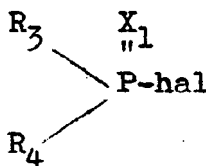
13.- Compuestos según el punto 1, sustancialmente tal como se han descrito en lo que antecede.

14.- Procedimiento para preparar compuestos según el punto 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

5



o su sal de metal alcalino, con un compuesto que tiene la fórmula general:



bajo condiciones básicas, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X_1 , X_2 , Q y n tienen los significados indicados en el punto 1, y hal representa un átomo de halógeno.

10

15.- Procedimiento según el punto 14, donde la reacción se efectúa en presencia de una base añadida.

16.- Procedimiento según el punto 15, donde la base añadida es una base nitrogenada, o un carbonato

14

20-IX-66



de metal alcalino o alcalinotérreo.

17.- Procedimiento según el punto 16, donde la base añadida es carbonato sódico o potásico.

5 18.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 14 a 17, donde la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

19.- Procedimiento según el punto 18, donde el disolvente inerte es acetona o metilisobutilcetona.

10 20.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 14 a 19, donde la reacción se efectúa a temperatura comprendida entre 0 y 150°C.

21.- Procedimiento según el punto 20, donde la reacción se efectúa a temperatura comprendida entre 50 y 100°C.

15 22.- Procedimiento para preparar compuestos según el punto 1, sustancialmente tal como se ha descrito en lo que antecede.

20 23.- Compuesto según el punto 1, cuando haya sido producido por un procedimiento según cualquiera de los puntos 14 a 21.

25 24.- Composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto según cualquiera de los puntos 1 a 13 ó 23, junto con un vehículo o un agente tensoactivo, o con tanto un vehículo como un agente tensoactivo.

29 SEP 1966



25.- Composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto según el punto 3, junto con un vehículo o un agente tensoactivo, o tanto un vehículo como un agente tensoactivo.

5

26.- Composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto según cualquiera de los puntos 4 a 11, junto con un vehículo o un agente tensoactivo, o tanto un vehículo como un agente tensoactivo.

10

27.- Composiciones pesticidas según los puntos 24 a 26, cuando la composición adopta la forma de un polvo humedecible, polvo para espolvorear, concentrado, solución, concentrado emulsificable, emulsión usual, emulsión invertida, aerosol, gránulos o material encapsulado.

15

28.- Método para combatir insectos, que comprende aplicar a dichos insectos, o al lugar en que habitan, un compuesto según cualquiera de los puntos 1 a 13 ó 23, o una composición según cualquiera de los puntos 24 a 27.

20

29.- Método para perfeccionar los rendimientos de las cosechas en un lugar, que comprende aplicar al lugar un compuesto según cualquiera de los puntos 1 a 13 ó 23, o una composición según cualquiera de los puntos 24 a 27.

G.D.S.

20-IX-66

29 SEP 1960



30.- Procedimiento para preparar compuestos de organofósforo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado

5

La presente Memoria consta de ventiseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

29 SEP. 1960

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Fdo.