

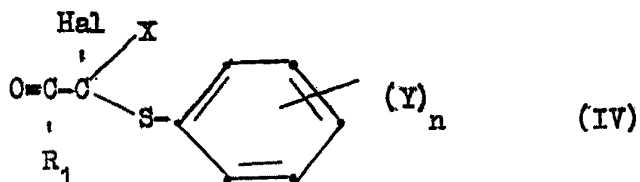




26 OCT. 1933

de la constitución general:

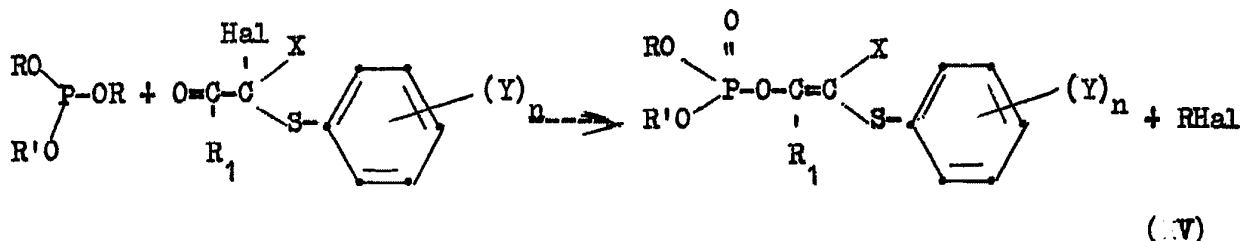
5.



10.

Como también se ha descubierto, los ésteres del ácido fosfórico, que se obtienen según el presente procedimiento, se destacan por sus excelentes propiedades acaricidas e insecticidas.

El procedimiento según la presente invención se explica a base del siguiente esquema de reacción:



20.

En las fórmulas mencionadas en último lugar tienen los símbolos R, R', R<sub>1</sub>, X, Y y n el significado indicado más arriba, mientras que Hal significa un átomo de halógeno.

25.

Preferentemente significan R y R' sin embargo restos de alquilo rectos ó ramificados con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como el resto metilo, etilo, n- é isopropilo, n- y sec.butilo; R<sub>1</sub> significa preferentemente un radical metilo, fenilo, así como mono-, di- y tri-clorofenilo, mientras X representa preferentemente un átomo de hidrógeno ó de cloro, Y es cloro ó metilo, n tiene el valor cero, 1 ó 2 y Hal es un átomo de cloro ó de bromo.

30.



Los trialquilfosfitos y las halógenomercapto-  
tonas necesarias como materiales de partida para la reali-  
zación del procedimiento según la presente invención ya  
se han escrito en su mayor parte en la literatura y se  
5. pueden obtener, también en escala técnica, fácilmente se-  
gún los métodos conocidos (Véase por ejemplo, Liebigs Anna-  
len der Chemie, Tomo 260, pág. 252; Berichte del deutschen  
chemischen Gesellschaft, Tomo 23, pág. 756, Tomo 24 pág. 164).

El procedimiento según la presente invención se  
10. efectúa preferentemente en presencia de disolventes o de  
diluyentes. Como tales entran prácticamente en conside-  
ración todos los disolventes orgánicos inertes. Para és-  
ta finalidad se han acreditado sin embargo los hidrocarbu-  
ros aromáticos, tales como el benceno, tolueno, xileno ó  
15. clorobenceno, además los éteres, por ejemplo, el éter die-  
tílico y dibutílico, el dioxano ó el tetrahydrofurano.

La reacción según la presente invención se pue-  
de realizar dentro de un amplio margen de temperatura.  
Por lo general se trabaja entre 70 y 150°C, preferentemen-  
20. te a temperatura de ebullición de la mezcla.

La realización del procedimiento, según la pre-  
sente invención se efectúa convenientemente resolviendo la  
halógenomercapto cetona correspondiente en uno de los disol-  
ventes arriba mencionados y goteando, a temperatura de abu-  
25. llición de esta solución, el trialquilfosfito, disuelto en  
el mismo disolvente. A continuación se calienta la mez-  
cla de reacción, para completar la reacción, aún durante  
cierto tiempo ( $\frac{1}{2}$  hasta 2 horas), en caso dado bajo agita-  
ción, hasta hervir, después se separa el disolvente por  
30. destilación y el residuo -siempre que sea posible- se so-



mete a una destilación fraccionada.

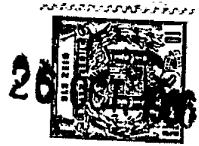
5. Los ésteres del ácido fosfórico que se obtienen según la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros y viscosos que se pueden destilar, sin que se descompongan, bajo presión fuertemente reducida.

10. Como ya se ha mencionado más arriba, los productos de la presente invención se destacan por sus excelentes propiedades insecticidas y acaricidas y a este respecto son sorprendentemente muy superiores a los compuestos conocidos del actual estado de la técnica de análoga composición y de igual clase de eficacia; representan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica.

15. Los materiales activos que se obtienen según la presente invención poseen, con sólo una reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, una fuerte eficacia insecticida y acaricida que se inicia rápidamente y se mantiene durante largo tiempo. Debido a estas propiedades se emplean los productos de la presente invención para combatir los perjudiciales insectos chupadores y masticadores así, como ante todo, los ácaros en el sector de la protección de plantas y además en el sector veterinario con gran éxito contra un gran número de parásitos de los animales.

20. Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones, tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Aspidiotus hederæ*, *Lecanium hesperidium*, *Pseudococcus maritimus*, los tisanópteros, tales como *hercynotrips femoralis*; y las chinches, tales como *Plesma quadrata* y *Cimex lectularius*.

30.



- De entre los insectos masticadores son de mencionar principalmente las orugas de mariposa, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; los coleópteros, tales como *Sitophilus granarius*, *Leptinotarea decemlineata*, pero también las clases que viven en la tierra, tales como *Agriotes* sp. y *Melolontha melolontha*; las cucarachas tal como la *Blatella germanica*, los ortópteros, tal como *Gryllus domesticus*; las termitas tal como *Reticulitermes*; los himenópteros, tal como las hormigas.
- 5.
10. Los dípteros comprenden especialmente las moscas, tales como *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca doméstica* y los mosquitos, tales como *Aedes segypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*, además las moscardas, tales como *Lucilia sericata* y *Chrysomya chloropyga*.
- 15.
- De entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña (*Tetranychidae*) tales como *Tetranychus urticae*, *Paratetranychus pilosus*, *Eriophyes ribis* y *Tarsonemus pellidus*.
20. Como endo- y ecto-parásitos en los animales grandes sean mencionados: las garrapatas, tales como *Ornithodoros moubata* y *Boophilus microplus* (la clase normal sensible y resistente al éster del ácido fosfórico), las moscardas, por ejemplo, *Lucilia sericata* y *Chrysomya chloropyga*, los ácaros de la sarna, por ejemplo, *Psoroptes cuniculi* ó *Psoroptes ovis*, los ectoparásitos de los perros, tales como las pulgas (*Ctenocephalides canis*) y *Trichodectes canis*, los ectoparásitos de las aves, tales como *Eomacanthus stramineus* y *Dermanyssus gallinae*, los ectoparásitos de las reses, tales como *Haematopinus eurysternus* y
- 25.
- 30.



Trichodectes scalaria, los vermiculos del pero Ancylostoma canium y Uncinaria stenocephala, y los vermiculos de las gallinas por ejemplo, Capillaria obsignata.

- Además poseen los compuestos de la presente in vención un efecto antihelmíntico en los animales grandes, por ejemplo, contra Haemonchus contortus.
- 5.

- Según su finalidad de empleo se pueden transformar los nuevos materiales activos en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en la for ma usual, por ejemplo, alargando los materiales activos con disolventes y/o excipientes, en caso dado empleando agentes de emulsión y/o de dispersión, pudiéndose, en el caso de emplear agua como diluyente, en caso dado utilizar simultáneamente disolventes orgánicos como agentes auxiliares de la solución (véase Agricultural Chemicals, Mar zo 1960, pág. 35 -38). Como agentes auxiliares entran principalmente en consideración: los disolventes, tales como los aromatos (por ejemplo, el xileno, el benceno), los aromatos clorados (por ejemplo, los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones del petróleo crudo), los alcoholes (por ejemplo, el metanol, butanol) las aminas y los derivados amínicos (por ejemplo, la etano lamina, la dimetilformamida) y el agua; los materiales excipientes, tales como las harinas de minerales naturales (por ejemplo, el caolin, la arcilla, el talco y la creta) y las harinas de minerales sintéticos (por ejemplo, el áci do silícico altamente disperso, los silicatos); los agentes de emulsión, tales como los emulsionadores no ionóge nos y aniónicos (por ejemplo, el éster polioxietilénico del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

26 OCT 1954



ácido graso, el éster polioxietilénico del alcohol graso, los sulfonatos alquílicos y arílicos) y los agentes de dispersión, tales como la lignina, las deslignificaciones sulfúricas y la metil celulosa.

5. Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.

10. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 % en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

15. Los materiales activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones ó en las formas de aplicación preparados de ellos, tales como soluciones listas para su aplicación, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos espolvoreables, pastas, polvos solubles, espolvoreables y granulados.- La aplicación se efectúa convencional, por ejemplo, mediante riego, aspersión, fumigación, gasificación, esparción, espolvoreado, etc.

20. El excelente efecto de los ésteres del ácido fosfórico de la presente invención se desprende de los siguientes resultados de ensayos:

EJEMPLO A.

Ensayo con garrepatas.

25. Disolvente: 35 partes en peso de éster etilglicolmonometílico.

Emulsionador: 35 partes en peso de éster nonilfenolpoliglicólico.

30. Para la preparación de una formulación adecuada se mezclan tres partes en peso de material activo con siete partes de la mezcla de disolvente-emulsionador arriba indicada y el concentrado de emulsión así obtenido se dilu



ye con agua a la concentración deseada en cada caso.

En éstos preparados de material activo se sumergen hembras adultas, hartadas, de *Boophilus microplus* durante 1 minuto. Después de la inmersión de cada vez 10


5. ejemplares hembra se transportan a estos cuencos de Petri cuyo fondo se ha cubierto con un disco de papel filtrante de tamaño correspondiente.

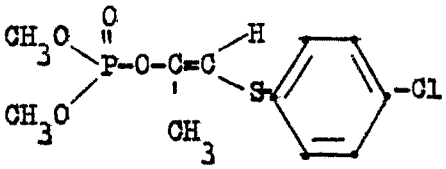
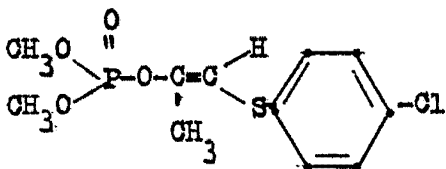
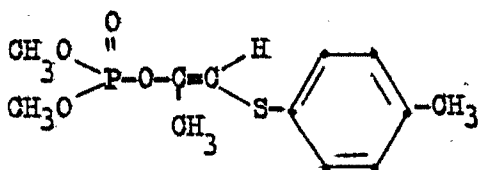
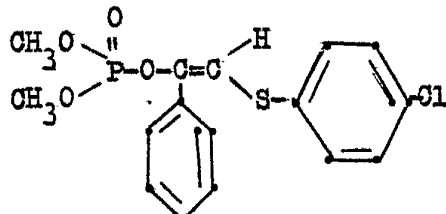
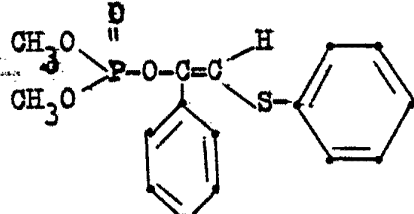
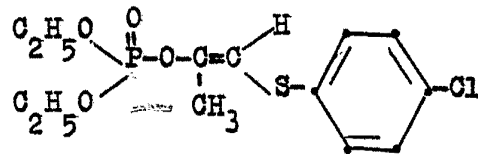
Después de 24 horas se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales grave-

10. mente dañados ó muertos. El grado de muertes determinado de esta manera se expresa en por cientos, significando 100 % que todas las garrapatas se dañaron grandemente ó se murieron con la concentración de material activo empleada y 0 % indica que ninguna garrapeta muestra daño alguno.

15. Los materiales activos empleados, las concentraciones ensayadas y los resultados obtenidos se desprenden de la tabla a continuación:

Material activo (Concentración)	Toxicidad para los animales de sangre caliente (DL <sub>50</sub> en mg/kg de animal) en la rata per os.	Concentración del material activo en %	Grado de muertes de las garrapatas en %	
			Clase normal	Clase resistente.
	25	0,5	100	-
		0,05	65	
	5	0,005	100	100
		0,0025	100	40
		0,001	90	
		0,0005	60	
		0,00025		

26 OCT. 

Material activo (Concentración)	Toxicidad para los animales de sangre caliente (DL <sub>50</sub> en la rata per os en mg/kg de animal	Concentra ción del material activo en %	Grado de muertes de las garrapatas en %	
			Clase normal sensi- ble.	Clase resis- tente.
	10	0,05	100	100
		0,025	100	65
		0,01	100	30
		0,005	100	
		0,0025	95	
		0,001	55	
0,0005	10			
	25	0,005	100	100
		0,0025	100	90
		0,001	75	65
		0,0005	25	5
		0,00025	25	
	250-500	0,05	100	100
		0,025	70	100
		0,01	50	20
		0,005	50	10
		0,0025	50	
	250	0,5	95	-
		0,05	25	
		0,005	15	
	50	0,05	100	-
		0,025	90	
		0,0005	90	
	5	0,001	100	100
		0,0005	100	75
		0,00025	100	10
		0,0001	85	
		0,00005		

6 OCT.



EJEMPLO B.

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquila-  
rilpoliglicólico.

5. Para la preparación de un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad indicada de emulsionador y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10. Con el preparado de material activo se rocían húmedas hasta gotear plantas de repollo (Brassica oleracea) que están fuertemente infestadas con Myzus persicae). Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todos

15. los pulgones, 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes des- pués de 24 horas en %
	0,001 0,0001	100 20
	0,001	100

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes des- pués de 24 horas en %
<chem>CCOP(=O)(OCC)SCc1ccccc1</chem>	0,001 0,0001	100 95
<chem>CCOP(=O)(OC)SCc1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>	0,001 0,0001	100 50
<chem>CCOP(=O)(OC)SCc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,001 0,0001	100 40
<chem>CCOP(=O)(OCC)SCc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,001 0,0001 0,00001	100 90 20
<chem>CCOP(=O)(OCC)SCc1c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>	0,01 0,001	100 0

(Preparado para comparación, conocido)



EJEMPLO G.

Ensayo con larvas de mosquitos

Animales de ensayo: *Aedes aegypti*

Disolvente: 99 partes de acetona

5. Emulsionador: 1 parte en peso de éster bencil-  
hidroxidifenilpoliglicólico

Para la preparación de un preparado de material activo conveniente se disuelven 2 partes en peso de material activo en 1000 partes en volumen de disolvente, que contiene el emulsionador en la cantidad arriba indicada.

10. La solución así obtenida se diluye con agua a las concentraciones más reducidas deseadas.

Los preparados de material activo acuosos se vierten en vasos y a continuación se introducen unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

15. Después de 24 horas se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas. 0 % significa que no se mató ninguna larva.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los animales de ensayo y los resultados

20. se desprenden de la tabla a continuación:

Materiales activos	T A B L A Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Grado de muertes en %
	<i>Aedes aegypti</i>	0,0001 0,00001	100 95

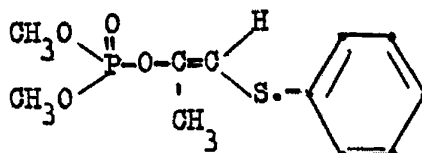
26 OCT.

T A B L A (Continuación)

Materiales activos	Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Grado de muertes en %
	Aedes aegypti	0,0001	100

15. Los siguientes ejemplos explican el procedimiento de preparación reivindicado.

EJEMPLO 1.



25. 30,1 g (0,25 moles de 1-fenilmercapto-1-cloroacetona se disuelven en 100 cc. de tolueno. A ésta solución se gotean a temperatura de ebullición 40 g de trime-  
 30. tilfosfito en 50 cc de tolueno, la mezcla de reacción se calienta durante 45 minutos hasta hervir, a continuación se separa el tolueno por destilación y el residuo se frac-  
 ciona bajo presión más reducida. El éster del ácido 0,0-dimetil-0-(1-fenilmercapto-1-propen-2-il)-fosfórico hierve a 138 hasta 140°C/0,01 Torr. El rendimiento asciende a



42 g (= 61,3 % de la teoría).

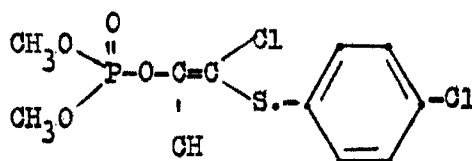
Análisis: (Peso molecular 274)

P calculado: 11,31 %; encontrado: 11,34 %

S 11,69 % 11,82 %

5.

EJEMPLO 2.



10.

Se disuelven 67,4 g (0,25 moles) de 1- $\overline{4}$ '-cloro- $\overline{7}$ -fenil $\overline{7}$ -mercapto-1,1-dicloroacetona en 150 cc de tolueno, a ésta solución se gotean a temperatura de ebullición 40 g de trimetilfosfito, la mezcla de reacción se calienta a continuación aún durante una hora hasta hervir y entonces se separa el tolueno por destilación. El residuo se fracciona bajo presión fuertemente reducida.

15.

El éster O,O-dimetil-O-(1-cloro-1- $\overline{4}$ '-clorofenil $\overline{7}$ -mercapto-1-propen-2-il)-fosfórico hierve a 162 hasta 164°C /0,01 Torr. El rendimiento asciende a 62 g (=72,3 % de la teoría).

20.

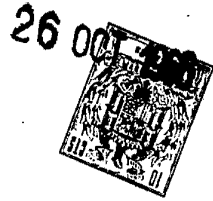
Análisis: (Peso molecular 343)

P calculado: 9,05 %, encontrado: 9,11 %

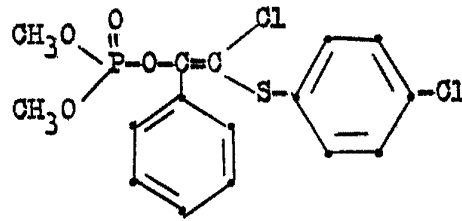
S 9,34 % 9,37 %

Cl 20,69 % 20,58 %

25.



EJEMPLO 3.



5.

10.

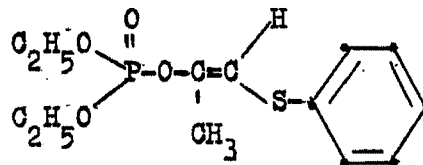
15.

Una solución de 82,9 g (0,25 moles) de  $\omega$ -4'-  
 -clorofenil]-mercapto- $\omega$ ,  $\omega$ -dicloroacetofenona en 250 cc  
 de tolueno se mezcla a temperatura de ebullición gota a gota  
 con 40 g de trimetilfosfito, disueltos en 50 cc de tolueno.  
 La mezcla se calienta aún durante una hora hasta hervir.  
 Después se separa el tolueno por destilación. El residuo  
 solidifica en forma cristalina y se puede recristalizar  
 en una mezcla de ligroina/benceno. El éster O,O-dimetil-O-  
 (1-fenil-2-cloro-2-[4'-clorofenil]-mercapto-vinil)-fosfórico  
Análisis: (Peso molecular 405)

20.

P	calculado: 7,66 %;	encontrado 7,56 %
S	7,9 %	7,96 %
Cl	17,53 %	17,75 %

EJEMPLO 4.



25.

30.

50,1 g (0,25 moles) de 1-fenilmercapto-1-cloro-  
 acetona se disuelven en 150 cc de tolueno, a ésta solución  
 se gotean a temperatura de ebullición 50 g de trietilfos-  
 fito, la mezcla de reacción se calienta a continuación aún  
 durante una hora hasta hervir, después se separa el tolueno  
 por destilación y el residuo se fracciona. El éster O,O-



-dietil-O-(1-fenilmercapto-1-propen-2-il)-fosfórico hierve a 148 hasta 150°C/0,01 Torr.

Análisis: (Peso molecular 302)

P calculado: 10,28 %; encontrado: 10,77 %

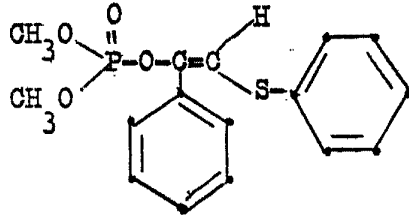
5. En forma análoga se pueden preparar los compuestos siguientes:

	Constitución	Propiedades físicas (P.e. en °C a 0,01 Torr)
		152-154
15.		162-164
		148-150
		158-160
30.		no destilable

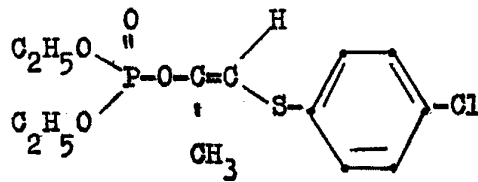


Constitución

Propiedades físicas  
(P.e. en 20 a 0,01 Torr)



no destilable



154-156

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; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 27 de octubre de 1965, nº F 47.522 IVb/120, accogiéndose 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 PREPARACION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO, DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA," caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

- 12.- Procedimiento para la preparación de ésteres del ácido fosfórico, de efecto insecticida y acaricida,
- 30.



26 OCT. 1968



2.- "Procedimiento para la preparación de ésteres del ácido fosfórico, de efecto insecticida y acaricida", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara. 26 OCT. 1968

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
p. p. Firmado: F. Hernández Rota

