

33777

P.- 34.343

Nº 7706
Jamison 1-2 (Pat. of
Add.)
HL Nº 19501



337770

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

ler. CERTIFICACION DE ADICION

en

ESPAÑA

a nombre de HERCULES INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 910 Market Street, wilmington, delaware, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NÚM. 320.529", expedida el 20 de septiembre de 1.966, por: "Un procedimiento para preparar S-(2-halógeno-1-ftalimidooetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo".

La invención se relaciona con S-(2-halo-1-ftalimidooetil) fosforoditioatos de O,O-dialquilo y con las composiciones insecticidas que contienen los mismos, y aporta unas mejoras, con respecto a la Patente Número 320.529 a la cual se hará referencia a continuación como la solicitud original.

5

De conformidad con la solicitud original, los S- [2-halo-1-(N-ftalimido) etil] fosforoditioatos de O,O-

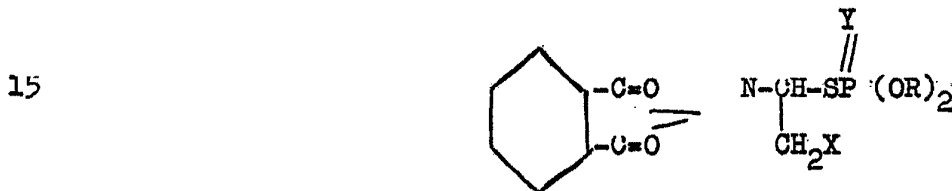
6.3.67



5 dialquilo, son materiales tóxicos, que son altamente tóxicos para el gusano de la esciara sudeña y el gusano del ciruelo que se producen haciendo reaccionar N-(1,2-dihalcoetil) ftalamida con una sal de un O,O-dialquilditiofosfato.

10 De conformidad con la presente invención se ha encontrado ahora que los S-[2-halo-1-(N-ftalimido)etil] fosforotioatos de O,O-dialquilo asimismo son altamente tóxicos para el gusano de la esciara sudeña y se preparan haciendo reaccionar N-(1,2-dihaloetil) ftalimida con una sal de un fosforotioato de O,O-dialquilo.

Los compuestos de esta invención tienen la fórmula general:



20 en donde X es halógeno, Y es O y R es metilo o etilo. A estos compuestos se hace referencia ampliamente como S-[2-halo-1-(N-ftalimido)etil] fosforotioatos de O,O-dialquilo.

25 Los siguientes son ejemplos ilustrativos del método para preparar los compuestos de esta invención y la manera de usar los mismos. todas las partes y porcentajes son en peso.

6.3.67

337770



Ejemplo 1

Se preparó fosforotioato de sodio de O,O-dietilo, añadiendo 20,7 partes de fosfito de hidrógeno de dietilo a una solución de etóxido de sodio a partir de 3,5 partes de sodio en 74 partes de etanol, agitándose durante 15 minutos y añadiendo 4,8 partes de azufre (pulverizado) gradualmente, a temperatura de 30°C., y luego agitándose durante 15 minutos. A esta solución de fosforotioato de sodio de dietilo, se añadieron 24,4 partes de N-(1,2-dicloroetil)ftalimida y la mezcla se agitó durante 48 horas a temperatura de 24°C., y finalmente durante 5 horas a temperatura de 50° a 60° C. El cloruro de sodio que se separó se eliminó por filtración y el solvente de alcohol se destiló. El residuo se absorbió en benceno y se lavó con NaHCO₃ al 5 por ciento acuoso con HCl al 10 por ciento acuoso y luego con agua. Después de secarse el benceno se eliminó para recuperar como 31,2 partes de un aceite amarillo, el S-[2-cloro-1-(N-ftalimido)etil]fosforotioato de O,O-dietilo que tenía un análisis de P, 7,1 por ciento; S, 9,8 por ciento.

Ejemplo 2

Se preparó sal de trietilamina de S-(fosforotioato de hidrógeno) de O,O-dietilo añadiendo 5,05 partes de trietilamina en 3,9 partes de acetonitrilo, por

6.3.67

- 3 - 337770



gotas a 6,9 partes de fosfito de hidrógeno de dietilo en 7,8 partes de acetonitrilo y luego añadiendo 1,6 partes de azufre pulverizado y agitándose mientras se mantenía a una temperatura dentro de la escala de 25° a 35° C.

5 Después de 30 minutos, se añadieron 8,52 partes de N(1,2-dibromoetil)ftalimida con agitación a temperatura de aproximadamente 24°C. y después de 30 minutos la mezcla se calentó a 50°C., durante una hora. La mezcla de reacción resultante se vació en agua, se extrajo con benceno y el extracto de benceno se lavó con bicarbonato de sodio al 5
10 por ciento y luego con agua. La solución de benceno se secó y los solventes se destilaron bajo presión reducida - hasta temperatura de 60°C. El S-2-bromo-1-(N-ftalimido)etilfosforotioato de O,O-dietilo resultante se recuperó
15 como un líquido color canela viscoso que ascendía a 8,9 - partes que tenía un análisis de 17,5 por ciento de Br y 9,5 por ciento de S, y que evidentemente contenía cierto azufre elemental disuelto. El producto demostró que contenía el grupo imida y el grupo $\text{-P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mediante espectro infrarrojo en donde las bandas aparecían a 5,6,
20 5,8, 9,5 a 10 y 10,2 a 10,4 milimicrones.

Se elaboran mejor los S-2-halo-1-(N-ftalimido)etilfosforotioatos de O,O-dimetilo haciendo reaccionar S-(fosforotioato de hidrógeno) de O,O-dimetilo con N
25 (1,2-dihaloetil) ftalimida, usando cloruro de zinc como un catalizador. En vez de cloruro de zinc, pueden usarse, si se desea, cloruro férrico o cloruro estánico. Estos ésteres de metilo son equivalentes en muchos aspectos a los ésteres de metilo de los ditioatos correspondientes.

30 Se elaboró un concentrado emulsionable a partir



de cada uno de los materiales tóxicos de los Ejemplos 1 y 2 disolviendo 1,5 partes del material tóxico en 3 partes de benceno y añadiendo 3 partes de Tween 20 (un derivado de polioxietileno de monolaurato de sorbitol). Estos concentrados son fácilmente dispersables en agua y las emulsiones acuosas que contienen 0,025 por ciento del material tóxico, 0,01 por ciento del material tóxico y 0,005 por ciento del material tóxico, se prepararon vaciando los concentrados en agua, con agitación.

Usando un equipo de rociadura normal bajo condiciones normales, estas emulsiones se rociaron sobre hojas de judía blanca (que se da en los bosques) de aproximadamente 7,62 centímetros de largo, cada una mantenida por su tallo en un pomo que contiene agua. La hoja en cada caso se roció sobre cada lado durante 5 segundos y se dejó secar. La hoja se colocó luego en una caja de plástico pequeña (de un volumen de 557 centímetros cúbicos), con diez larvas de gusano de la esciara sudeña en el tercero y cuarto estados larvarios (*Prodenia eridania*) y se mantuvo durante 48 horas a temperatura de 26° a 27°C. Al final de este período las larvas expuestas a las hojas rociadas con el material tóxico se contaron y se determinó el porcentaje de aquellas muertas o moribundas.

Los datos de toxicidad se registran a continuación.

<u>Compuesto</u>			<u>Concentración (%)</u>	<u>Exterminación (%)</u>
<u>Nº.</u>	<u>Halógeno</u>	<u>Ester</u>	0,025	90
			- 5 -	337770



1	Cl	C ₂ H ₅	0,01	30
2	Br	C ₂ H ₅	0,025	100

Nº. Compuestos

- 5
- 1 S-[1-(N-ftalimido)-2-cloroetil] fosforotioato de O, O-dietilo
- 2 S-[1-(N-ftalimido)-2-bromoetil] fosforotioato de O, O-dietilo.

10

Además de ser útil como un insecticida, los S-[2-bromo-1-(N-ftalimido) etil] fosforotioatos de O, O-dialquilo son útiles como intermedios en la preparación de insecticidas relacionados en donde -SCN, -OC-CH₃, -SCH-CH₃, -SCH₂C-OR-, -OR y -NR₂, cuando R es un radical de hidrocarburo de 1 a 3 C, se substituye por el bromo.

15

Los compuestos de la invención pueden usarse en el estado impuro o en un estado purificado como un intermedio para la preparación de una serie de compuestos mediante reacción con varias sales mediante lo cual el bromo se reemplaza por otros grupos. Los compuestos pueden

20

también usarse en el estado impuro o en el estado purificado como componentes esenciales de composiciones tóxicas para el control de los gusanos de la esciara sudeña. Las composiciones que van a usarse son composiciones dispersables. Una composición dispersable de este tipo es

25

un concentrado del S-[2-halo-1-(N-ftalimido) etil] fosforotioato de O, O-dialquilo y una cantidad eficaz de un agente dispersante. En el caso de una composición só



lida dispersable, el agente dispersante puede ser un sólido inerte dispersable finamente dividido tal como el que se conoce bien en el arte de insecticidas, siendo un sólido dispersable típico una arcilla. Un concentrado contendrá de 10 a 50 por ciento del material tóxico activo y de 50 a 90 por ciento del agente dispersante. En el caso de una composición dispersable líquida, el agente dispersante será una cantidad eficaz de uno o más agentes emulsionantes. Las composiciones dispersables líquidas para convertirse en emulsiones acuosas contendrá un agente emulsionante o una composición emulsionante de un agente emulsionante y un solvente orgánico. Las composiciones dispersables sólidas pueden también ser dispersables en agua, en cuyo caso la composición contiene el material tóxico, el sólido dispersable y un agente emulsionante en una cantidad suficiente, para efectuar una dispersión estable del material tóxico y el sólido en agua. Una composición de este tipo es el polvo dispersable bien conocido.

Los agentes dispersantes y emulsionantes apropiados son bien conocidos en el arte y muchos se han dado a conocer en Química de Insecticidas, Fungicidas y Herbicidas, de Frear, Segunda Edición (1948). Los agentes dispersantes sólidos apropiados incluyen talco, arapulgi ta, pirofilita, tierra de diatomeas, caolina, silicatos de aluminio y de magnesio, montmorillonita, tierra de bātán y sus equivalentes.

Las composiciones preferidas son aquellas en donde el agua, se usa como el componente principal y el compuesto de esta invención es un componente secundario.



Dichas dispersiones acuosas se preparan usualmente en el campo a fin de tener un contenido de 0,5 a 10 por ciento del compuesto activo dispersando un concentrado constituido de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento del compuesto activo, aproximadamente 0,5 a 10 por ciento del agente dispersante y de 0 a 90 por ciento del diluyente inerte. Los agentes dispersantes que son útiles en dichos concentrados son los agentes tensioactivos - bien conocidos del tipo aniónico, catiónico o no iónico, e incluyen oleatos de metal alcalino (de sodio o de potasio), y jabones semejantes, sales de amina de los ácidos grasos de cadena larga (oleatos), aceites animales y vegetales sulfonados (aceites de pescado y aceite de ricino), aceites de petróleo sulfonados, hidrocarburos acíclicos sulfonados, sales de sodio de los ácidos sulfónicos de lignina, sulfonatos de sodio de alquilnaftaleno, sulfonato de laurilo de sodio, monolaurilfosfatos de disodio, laurato de sorbitol, monoestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerol, óxidos de polietileno, condensados de óxido de etileno del ácido esteárico, alcohol de estearilo, amina de estearilo, aminas de colofonia, amina de dehidroabietilo y semejantes, sales de amina de laurilo, sales de amina de dehidroabietilo, bromuro de piridino de laurilo, bromuro de amonio de trimetilo de estearilo y cloruro de dimetilbencilamonio de cetilo. Las dispersiones acuosas de esta manera pueden hacerse a partir de los compuestos mismos, a partir de compuestos disueltos en el solvente soluble en agua o insoluble en agua o a partir de polvos humectables.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 21 de Marzo de 1.966, con el número 535.735, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Ier. Certificado de Adición en España, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o 320.529, expedida el 20 de septiembre de 1.966, por: Un procedimiento para preparar S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo, caracterizadas por hacer reaccionar N-(1,2-dihaloetil) ftalimida con una sal de un tiofosfato de dialquilo.

15 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en la composición entra un S-(2-halógeno-1-ftalimido-etil) fosforotioato de O,O-dialquilo en que el radical alquilo contiene de 1 a 2 átomos de carbono y el radical halógeno es bromo o cloro como el ingrediente activo esencial.

20 3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el ingrediente activo va mezclado con

6.3.67

337770



129 00

una cantidad predominante de un sólido dispersable inerte finamente dividido.

5 4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el ingrediente activo va mezclado con una cantidad predominante de un líquido volátil dispersable inerte.

10 5.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el ingrediente activo va como un concentrado emulsionable dispersable en agua, con una cantidad efectiva de un agente dispersante.

15 6.- Mejoras de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizadas porque el ingrediente activo es S-(2-bromo-1-ftalimidoetil)fosforotioato de O,O-dimetilo y/o S-(2-cloro-1-ftalimidoetil) fosforotioato de O,O-dimetilo y/o S-(2-bromo-1-ftalimidoetil) fosforotioato de O,O-dietilo y/o S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)fosforotioato de O,O-dietilo.

20 7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 320.529, especialmente en el método de su reivindicación 7, según las cuales el método para exterminar larvas de gusano de la Esciara sudeña y/o gusano del ciruelo, está aquí caracterizado por poner en contacto los mismos con la composición de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que anteceden 2 a 6.

25 30 8.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 320.529", expedida el 20 de septiembre de 1.966, por- "Un procedimiento para preparar S-(2-halógeno-1-ftalimidoetil) fosforoditioato de O,O-dialquilo".

337770



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

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

9 MAR 1967

Madrid.

P.A.

Albano de Elzaburu

For. 2004

PBG.
6.3.67

- 11 -

337770