

340996

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 052-Sp.



340996

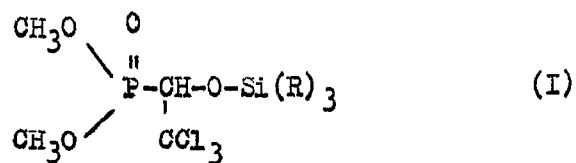
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de fosfonatos".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a nuevos fosfonatos de fórmula general



340996



que tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para la obtención de estos productos.

5. En la fórmula de arriba R significa un resto de alquilo inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono.

10. Por la patente alemana 977.119 ya se conoce el O,O-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato y su aplicación como agente para combatir los insectos perjudiciales. Este compuesto ha alcanzado, mientras tanto, una considerable importancia tanto en el sector higiénico como también en el terreno protector de las plantas y en el medico-veterinario.

15. Un inconveniente de este producto consiste sin embargo en que, algunas veces, no es suficientemente compatible con las plantas, de manera que frecuentemente se está obligado a reducir la concentración del material activo empleado y hacerse cargo de una eficacia defectuosa.

20. Además también es conocido que los radicales hidroxilo del fosfonato antes mencionado se puede seguir variando, por ejemplo acilar (véase por ejemplo Gerhard Schrader: "Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester" (El desarrollo de nuevos fosfatos insecticidas), 3ª edición (1963) pág. 33). Estos productos de acilación no han alcanzado sin embargo en la práctica importancia alguna.

30. Se ha descubierto ahora que se puede obtener el O,O-dimetil-(1-trialquilsililoxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato de la constitución (I) arriba mencionada, llamadamente y con muy buenos rendimientos, si el O,O-dime-

340996



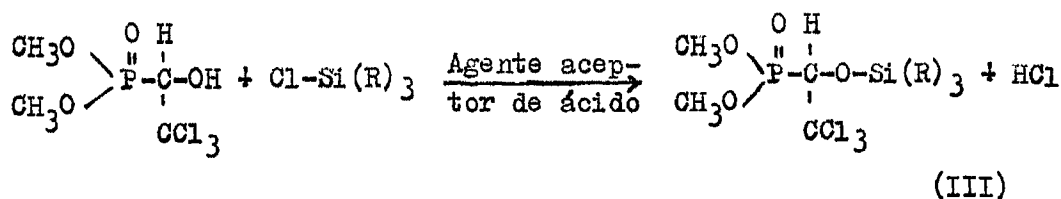
26 MAY 1957

til-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato se hace reaccionar con trialquilclorosilanos de fórmula general



en presencia de agentes aceptores de ácido.

- 5. El desarrollo del procedimiento según la presente invención queda explicado con más detalle a base del siguiente esquema de reacción:



- 10. En la fórmula de arriba R tiene el significado indicado más arriba, es decir que significa por lo tanto un resto metilo, etilo, N- ó iso-propilo ó n-, iso- y ter.butilo; R significa sin embargo preferentemente metilo.

- 15. Los materiales de partida necesarios para la realización del procedimiento según la presente invención ya son conocidos por la literatura y son fácilmente accesibles en escala técnica. Así se puede obtener el O,O-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato, por ejemplo, según las indicaciones de la patente alemana 977.119 mediante reacción de dimetilfosfito con cloral, mientras que los trialquilclorosilanos, asimismo necesarios, especialmente el trimetilclorosilano, se pueden adquirir en el mercado.
- 20.

340996



La reacción según la presente invención se hace transcurrir preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes.

5. Sin embargo se han acreditado especialmente los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno y los éteres, por ejemplo el dietil- y dibutiléter, además el dioxano y el tetrahydrofurano. También es algunas veces recomendable el empleo de mezclas de los disolventes arriba mencionados.
- 10.

Como más arriba se menciona se efectúa el procedimiento según la presente invención en presencia de aceptores de ácido; se pueden emplear los aceptores de ácido usuales, tales como los hidróxidos, alcoholatos y carbonatos alcalinos o las bases orgánicas terciarias. Como especialmente adecuados sean mencionados, en detalle, la trietilamina, la dimetilánilina, la piridina, el carbonato, el metilato y el etilato sódicos o potásicos.

- 15.
20. Las temperaturas de reacción no son por lo general críticas y se pueden variar entre un intervalo relativamente amplio. Por lo general se trabaja entre la temperatura ambiente y los 80°C. preferentemente a 40 hasta 60°C.

25. Como se desprende del esquema de reacción arriba indicado, se emplean para la realización del procedimiento de la presente invención los componentes de partida en proporción equimolar, mientras que el aceptor de ácido se emplea convenientemente en un reducido exceso (10 hasta 20 % referido a la cantidad teóricamen
- 30.



340996

te necesaria).

5. Aquí se ha demostrado ventajoso el gotear a una solución o bien a una suspensión del O,O-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato en uno de los disolventes antes mencionados o bien sus mezclas, primeramente el trialquilclorosilano y a continuación mezclar, agitando, a las temperaturas arriba indicadas, con el agente aceptor de ácido, transcurriendo la reacción exotérmicamente en la mayoría de los casos. A
10. continuación se sigue agitando la mezcla de reacción para completar la reacción, sin aplicación de calor desde el exterior, aún durante varias horas y después se elabora en forma en principio ya conocida.

15. Los nuevos O,O-dimetil-(1-trialquilsililoxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonatos que se obtienen según la presente invención, se presentan aquí en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta ligeramente teñidos de marrón, insolubles en agua, que tampoco bajo presión fuertemente reducida se pueden destilar
20. sin descomposición.

25. Como anteriormente se menciona se destacan los productos del presente procedimiento, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente, por unas propiedades insecticidas y acaricidas excelentes. Poseen sin embargo, solo aproximadamente la misma eficacia biológica como los O,O-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonatos pero sorprendentemente son, en muchos cultivos, más compatibles con las plantas (especialmente con el algodón) que éste y por lo tanto
30. representan un enriquecimiento de la técnica.

340996



Debido a su excelente efecto insecticida y acaricida así como su buena compatibilidad con las plantas se emplean los compuestos que se obtienen según la presente invención como agentes para combatir los insectos dañinos, ante todo como protectores de las plantas contra los insectos masticadores y chupadores, dípteros y ácaros.

5. Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los afidios, tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Rhopalosiphum padi.*, *Macrosiphum pisi* y *Macrosiphum solanifolii*, además el *Cryptomyzus korschelti*, *Sappaphis mali*, *Hyalopterus arundinis* y el *Myzus ceradi*, además los Coccina, por ej. *Aspidiotus hederæ* y *Lecanium hesperidum*, así como *Pseudococcus maritimus*;

10. los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la *Piesma quadrata*, *Dysdercus intermedius*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma infestans*, además las cigarras, tal como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

15. Entre los insectos masticadores son de mencionar ante todo las orugas de mariposa (Lepidopteros) tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Malacosoma neustria*, además *Mamestra brassicae* y *Agrotis segetum*, *Pieris brassicae*, *Cheimatobia brumata*, *Tortrix viridana*, *Laphygma frugiperda* y *Prodenia litura*, además *Hyponomeuta padella*, *Ephestia Kühniella* y *Galleria mellonella*.

20. Entre los insectos masticadores se encuentran además los coleópteros, por ejemplo *Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*, *Leptinotarsa decemlineata*,

25. 30.

340996



- Gastrophysa viridula, Phaedon cochleariae, Meligethes aeneus, Byturus tomentosus, Bruchidius = Acanthoscelides obtectus, Dermestes frischi, Trogoderma granarius, Tribolium castaneum, Calandra o Sitophilus zeamais,
5. Stegobium paniceum, Tenebrio molitor, y Oxyzaepphilus surinamensis, pero también las especies que viven en el suelo, tales como Agriotes spec. y Melolontha melolontha; las cucarachas, tales como Blatella germanica, Periplaneta americana, Laucophaea o Rhyparobia madeirae,
10. Blatta orientalis, Blaberus giganteus y Blaberus fuscus, así como Henschoutedenia flexivitta; además los ortópteros por ejemplo Gryllus domesticus, las termitas tales como Reticulitermes flavipes y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo Lasius niger.
15. Los dípteros comprenden principalmente las moscas, tales como Drosophila melanogaster, Ceratitis capitata, Musca domestica, Fannia canicularis, Phormia aegina y Calliphora erythrocephala así como Stomoxys calcitrans, además los mosquitos, por ejemplo Aedes aegypti, Culex pipiens y Anopheles stephensi.
20. Entre los ácaros se encuentran especialmente las Tetranychidae, tales como Tetranychus telarius = Tetranychus althaeae o Tetranychus urticae y el Paratetranychus pilosus = Panonychus ulmi, los Eriophyes ribis y
25. los tarsomidos tales como Hemitarsonemus latus y Tarsonemus pallidus, finalmente las garrapatas tales como Ornithodoros moubata.
- Según su finalidad de empleo se pueden transformar los nuevos materiales activos en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensio-
- 30.

- 8 -
340996



- mes, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en la forma usual, por ejemplo, diluyendo los materiales activos con disolventes y/o materiales vehículo, en caso dado empleando agentes de emulsión y/o
5. agentes de dispersión, pudiéndose por ejemplo, en el caso de utilizar agua como diluyente, emplear en caso disolventes orgánicos como auxiliares de la solución (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1960, pág. 35 - 38). Como materiales auxiliares entran principalmente
10. en consideración: los disolventes, tales como los aromáticos (por ejemplo el xileno, el benceno), los aromáticos clorados (por ejemplo los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo las fracciones de crudos petrolíferos), los alcoholes (por ejemplo el metanol, el
15. butanol), las aminas y los derivados de aminas (por ejemplo la etanolamina, la dimetilformamida) y el agua; los materiales vehículo, tales como las harinas de minerales naturales (por ejemplo las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y las harinas de los minerales
20. sintéticos (por ejemplo el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los agentes de emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ejemplo el éster polioxietilénico de ácido graso, el éter polioxietilénico de alcohol graso y los aril-
25. sulfonatos y alquilsulfonatos), y los agentes de dispersión, tales como la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la metilcelulosa.

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

30.

340996 26



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

5. Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, espolvoreables y granulados. Su aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo mediante riego, aspersión, nebulización, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreado, etc.

10. Las valiosas propiedades técnicamente superiores de los compuestos según la presente invención, en comparación con el 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato, así como la destacada eficacia insecticida y acaricida al ser empleados contra distintas clases de insectos dañinos, se desprende de los siguientes resultados de ensayos efectuados:

20. Ejemplo A

Ensayo con Laphygma.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

25. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

30. Con el preparado de material activo se rocían

- 10 -
340996



26 MAR 1967

hojas de algodón (*Gossypium barbadense*) hasta estar húmedas goteando y se infestan con orugas *Laphygma exigua*.

5. Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100 % que se mataron todas las orugas, mientras que 0 % indica que no se mató ninguna oruga.

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

T A B L A I

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 3 d.
O	0,1	100
"	0,02	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,004	100
CCl_3	0,0008	80

Ejemplo B

Ensayo con Phaedon.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

15. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

20.



Con el preparado de material activo se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas goteando y se infestan con larvas del *Phaedon cochleariae*.

- 5. Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas. 0 % significa que no se mató ninguna larva.

- 10. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación:

T A B L A II

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 3 d.
$(CH_3O)_2\overset{\overset{O}{ }}{P}-CH-O-Si(CH_3)_3$	0,1	100
	0,02	100
CCl_3	0,004	100

Ejemplo C

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

- 15. Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y

340996⁻¹²



6 MAY. 1967

el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5. 1 cc del preparado de material activo se aplica con una pipeta sobre un disco de papel filtrante de 7 cm de diámetro. Este se coloca húmedo sobre un vaso en el cual se encuentran 50 moscas *Drosophila melanogaster* y se cubre con una placa de cristal.

10. Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100 % que se mataron todas las moscas, 0 % significa que no se mató ninguna mosca.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se desprenden de la tabla 3 a continuación:

T A B L A III

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 h.
O	0,1	100
"	0,02	100
(CH ₃ O) ₂ P-CH-O-Si(CH ₃) ₃	0,004	100
 OCl ₃	0,0008	100

15. Ejemplo D

Ensayo de fitotoxicidad

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con 3 partes en peso de acetona que contiene 1

20. parte en peso de emulsionador (alquilarilpoliglicoléter)



26 MAY 1967

y este concentrado se diluye con agua a la concentración indicada en la tabla a continuación.

5. Con los preparados así obtenidos se rocían plantas de judías, repollo, tomates y algodón hasta estar húmedas goteando y las plantas así tratadas se mantienen a continuación bajo las condiciones climáticas indicadas mas abajo. Después de 8 días se determina el grado de daños. Aquí significan: 0 = ningún daño en las plantas y 5 = 100 % de daños en las plantas, debido al tratamiento.

10. Los resultados del ensayo obtenidos se aprecian en la tabla 4 a continuación:

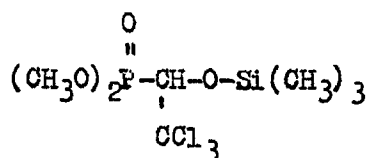
T A B L A IV

Material activo. (Constitución)	Concentración del material activo en %	Planta de cultivo tratada y condiciones climáticas.			
		Judías 22°C humedad relativa del aire	Repollo 65% humedad relativa	Tomate	Algodón 29°C, 85% humedad relativa del aire.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{CH} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	0,5	0,75	1	0,75	1,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{CH} - \text{OH} \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	0,5	1	1,25	1,25	3,5

El ejemplo siguiente da un resumen sobre el procedimiento reivindicado:

Ejemplo 1

15.



340996



- 130 g (0,5 moles) de 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato se disuelven, o bien se suspenden, en 500 cc de éter. A esta mezcla se agregan 300 cc de benceno y se mezcla a continuación gota a gota con 55 g (0,5 moles) de trimetilclorosilano. No se presenta reacción alguna. Ahora se gotean agitando fuertemente - empezando a temperatura ambiente - 60 g de trietilamina a la mezcla de reacción. La temperatura de esta última sube así a 45 hasta 50°C. La mezcla se agita aún durante varias horas sin calentamiento exterior. A continuación se aspira el hidrocloreuro trietilamónico formado y del filtrado se extrae el disolvente. Se obtienen 150 g (92 % de la teoría) de 0,0-dimetil-(1-trimethylsililoxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato como aceite marrón, insoluble en agua, con el índice de refracción $n_D^{26} = 1,4708$. El compuesto no se puede destilar, ni aún bajo presión fuertemente reducida, sin que se descomponga.

Análisis:

20. Calculado para un peso molecular de 329,5:
P 9,4 %; Cl 32,4 %; Si 8,5 %. Hallado P 9,8 %;
Cl 33,1 %; Si 7,5 %.

NOTA

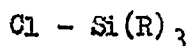
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a
30. una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con

340996¹⁵ 26 MAY 1967



fecha 26 de mayo de 1966, nº F 49.296 IVb/120; acogién-
dose por lo tanto a los beneficios que conceden los
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-
tituye la esencia del referido invento y por lo que se
5. solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FOSFONATOS";
caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para la obtención de fosfo-
natos", caracterizado porque se hace reaccionar, en
10. presencia de un disolvente orgánico inerte y de un
agente aceptor de ácidos, un O,O-dimetil-(1-hidroxi-2,2,
2-tricloroetil)-fosfonato con un trialquilclorosilano.
de fórmula general:



15. en la que R significa un resto de alquilo inferior con
1 a 4 átomos de carbono, estando comprendida la tempe-
ratura de reacción entre la ambiente y los 80°C, prefe-
rentemente a 40 hasta 60°C.

20. 2a.- "Procedimiento para la obtención de fosfo-
natos", tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

26 MAY. 1967

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AG TIENGEN SELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz