

P.- 37.035

348614

Pos-12720 Sumitomo

Memoria descriptiva

10 FEB. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japón

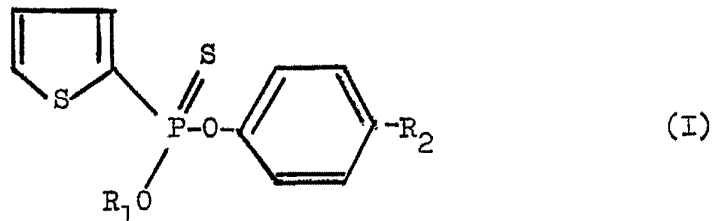
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS ORGANO-FOSFORADOS" (Clase Internacional C07f A01n)

12.1.68.



18 MAR 1968

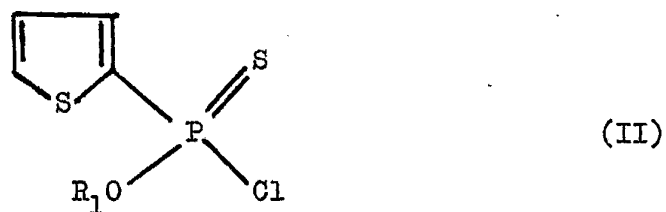
Esta invención se refiere a nuevos compuestos de órgano-fósforo. Más particularmente, la invención se refiere a nuevos O-alcohol (fenilo sustituidos en posición O-p) 2-tienilfosfonotioatos de la fórmula



5 en la que R₁ es un alcoholo inferior, y R₂ es un grupo ni-
tro o ciano; al procedimiento para producirlos, y a compo-
siciones insecticidas que los contienen. Los compuestos
de la presente invención son nuevos compuestos que han si-
do sintetizados por primera vez por los autores de la pre-
10 sente invención. Estos compuestos tienen actividad insecti-
cida notablemente alta, y son útiles para combatir y ex-
terminar de un modo completo y ventajoso los insectos per-
judiciales para la agricultura y los insectos perjudicia-
les para la salud.

15 Por lo tanto, es un objeto de la presente in-
vención proporcionar nuevos y útiles insecticidas órgano-
fosforados.

Los nuevos compuestos de fósforo proporciona-
dos según la presente invención son preparados según un
20 procedimiento que comprende hacer reaccionar un O-alcohol
2-tienilfosfonocloridotioato representado por la fórmula

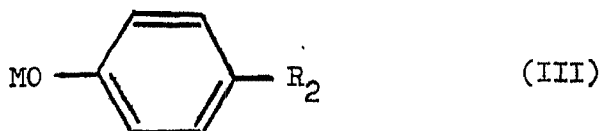


12.1.68.



18

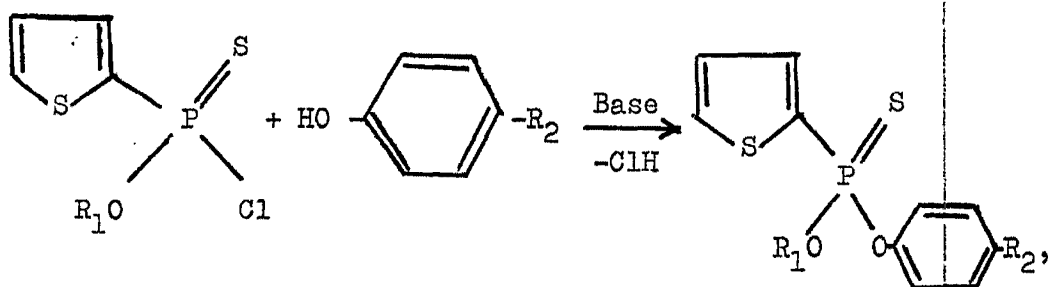
en la que R_1 es como ha sido definido antes, con un fenol sustituido en posición para-, o una sal de metal alcalino del mismo, representada por la fórmula



5 en la que R_2 es como ha sido definido anteriormente, y M es un átomo de hidrógeno o de un metal alcalino.

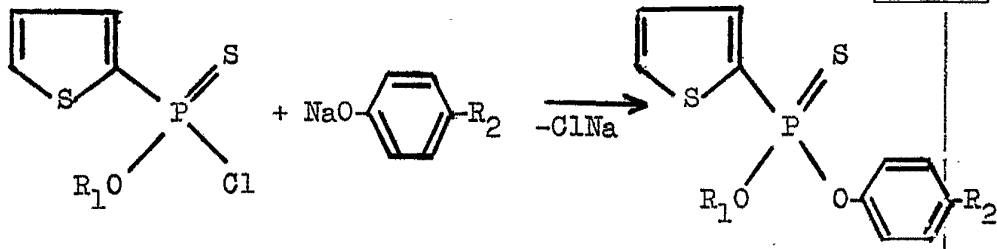
En la práctica, el procedimiento anterior se lleva a cabo de tal manera que el O-alcohol 2-tienilfosfo
 10 nocloridotioato de la fórmula (II) es hecho reaccionar con el fenol sustituido en posición para- de la fórmula (III) en un disolvente adecuado que no afecta a la reacción, en principio, en presencia de un agente aceptor de cloruro de hidrógeno, tal como la piridina, trietilamina o una ba
 se terciaria orgánica similar, o carbonato de sodio, o es
 15 hecho reaccionar con una sal de sodio del fenol sustituido en posición para- que previamente ha sido deshidratada, con lo que puede obtenerse con alto rendimiento el fosfotioato de la fórmula (I).

El procedimiento anterior puede ser ilustrado por medio de las siguientes ecuaciones de reacción:



12.1.67.

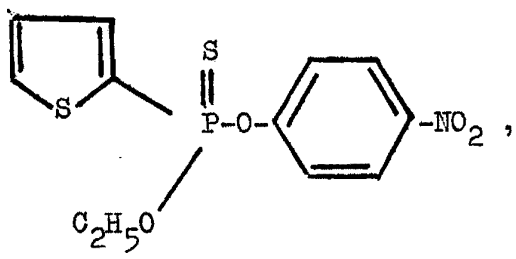
6



en las que R₁ y R₂ son tal como han sido definidas anteriormente.

Los compuestos de la presente invención, no sólo tienen efectos marcados sobre los insectos perjudiciales para los cultivos de arroz, tales como los barrenadores de la caña de arroz, langostas de las hojas o langostas de la planta, sino que también muestran una elevada actividad contra los insectos que pertenecen a los órdenes Lepidópteros, Dípteros y Hemipteros, y contra los gorgojos o ácaros parásitos de la plantas, y pueden ser utilizados ventajosamente para combatir y exterminar los insectos perjudiciales para la agricultura y para la salud.

Los compuestos de la presente invención son notablemente poco tóxicos para los mamíferos. La toxicidad del compuesto representado por la fórmula

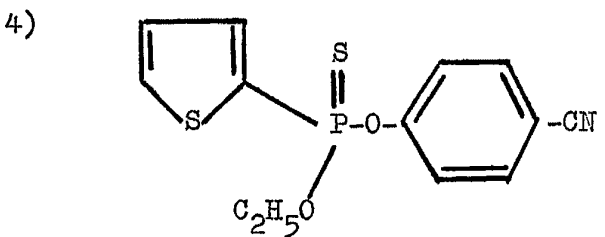
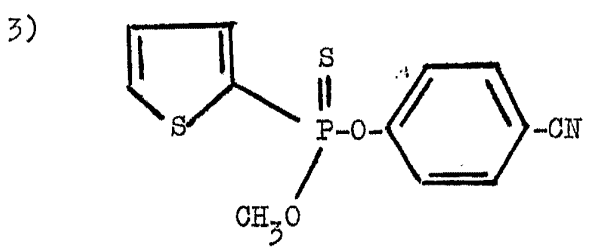
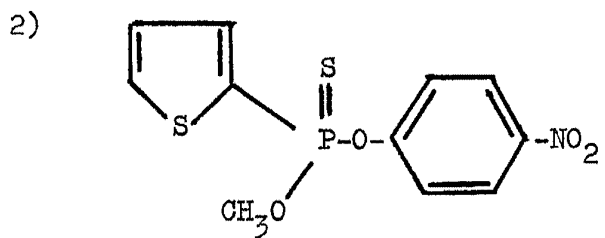
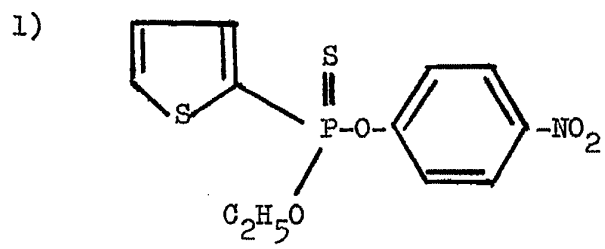


por ejemplo, administrado a ratones por vía oral, es de 100 mg/kg. de dosis letal del 50% (LD₅₀).

18
12.1.67.



De los compuestos representados por la fórmula antedicha, que tienen las ventajas anteriormente mencionadas, los particularmente útiles para el objeto de la presente invención son los mostrados más adelante, pero la presente invención, naturalmente, no se limita a ellos.



6
12.1.67.

La preparación de los nuevos compuestos de la



presente invención será ilustrada a continuación con referencia a los ejemplos. Pero no se pretende limitar con ellos la invención.

Ejemplo 1

5 1,6 g. (7,1 milimoles) de O-etil 2-tienilfosfo
 nocloridotioato y 1,1 g. (7,8 mmoles) de paranitrofenol se
 añadieron a 15 cc. de tolueno. A la suspensión se añadió
 gota a gota, y durante un período de 15 minutos, una diso-
 lución de 0,8 g. (8,0 mmoles) de trietilamina en 5 cc. de
10 tolueno. Durante este tiempo, la temperatura de la reacción
 fue mantenida de modo que no excediera de 30°C, y después
 de la adición gota a gota de la disolución de trietilami-
 na, la mezcla fue agitada a 55-60°C durante 3 horas. Des-
 pués de enfriarla, se añadió a la mezcla ácido clorhídri-
15 co al 5%, y se sometió a agitación. Después se separó la
 capa orgánica formada, fue lavada con carbonato de sodio
 al 5% y después con agua, y fue secada sobre cloruro de
 calcio. A continuación el tolueno fue separado bajo pre-
 sión reducida, para obtener 1,8 g. de O-etil O-paranitro-
20 fenil 2-tienilfosfonotioato en forma de una sustancia
 aceitosa de color amarillo pálido, de índice de refracción
 $n_D^{28} = 1,5954$.

 (Anál.: Calcul. para $C_{12}H_{12}O_4NS$ P: C, 43,76;
 H, 3,67; N, 4,25; P, 9,41. Encontrado:
25 C, 43,90; H, 3,82; N, 4,11; P, 9,33)

Ejemplo 2

 2,3 g. (10 mmoles) de O-etil 2-tienilfosfono-
 cloridotioato y 1,4 g. (11 mmoles) de paracianofenol, fue
 ron añadidos a 20 cc. de tolueno. A la suspensión se aña-
 dió gota a gota, a una temperatura de reacción de 20-30°C
30

12.1.68



5 y durante un período de 20 minutos, una disolución de 1,1 g (11 mmoles) de trietilamina en 5 cc. de tolueno. Después de la adición, la mezcla fue mantenida a 55-60°C durante 2 horas, y fue tratada de la misma forma que en el Ejemplo 1, para obtener 3,0 g. de O-etil O-paracianofenil 2-tienilfosfonotioato, de $n_D^{22} = 1,5978$.

10 La sustancia aceitosa se dejó reposar para que se transformase en cristales con un punto de fusión de 37,0-39,5°C. Al ser recristalizados los cristales a partir de alcohol, se obtuvieron cristales prismáticos, de p. de f. 41°C.

(Anál: Calc. para $C_{13}H_{12}O_2NS_2P$: C, 50,47; H, 3,91; N, 4,53; P, 10,01. Encontrado: C, 50,56; H, 4,05; N, 4,44; P, 10,22)

15 Las composiciones que contienen los compuestos de la presente invención como ingredientes activos pueden formularse según cualquier tipo opcional, tal como concentrados emulsionables, polvos humectables, pulverizaciones en aceites, polvos, gránulos y ungüentos, según
20 los procedimientos perfectamente conocidos por los expertos en la técnica, sin necesitar ninguna condición especial, como en el caso de los insecticidas comunes órgano-fosforados. Pueden emplearse en cualquier forma, según lo requiera la ocasión. Además, pueden ser mezclados fácilmente
25 con otros ingredientes activos, tales como, por ejemplo, otros insecticidas órgano-fosforados, insecticidas de órgano-cloro, insecticidas piretroides, tales como la piretrina y la aletrina, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes, agentes para la mejora del suelo y similares, para formar composiciones de va

30
12.1.68.



rios usos, así como para asegurar o mejorar sus efectos.

La formulación de los compuestos de la presente invención en forma de insecticidas será ilustrada a continuación por medio de ejemplos, pero es innecesario decir que los aditivos y mezclas empleados son variables entre límites muy amplios. En los ejemplos, los compuestos empleados se representan por los números de los compuestos anteriormente ilustrados, y todas las partes y tantos por ciento son en peso, si no se indica de otro modo.

5

10

Ejemplo 3

15

20

25

25 partes de compuesto (1), 50 partes de benceno y 25 partes de emulsionante (mezcla de éter de polioxietileno nonilfenilo y dodecilbenceno sulfonato de calcio) fueron mezclados en este orden para obtener un concentrado emulsionable homogéneo. Por otro lado, se fijaron huevos de barrenadores del tallo de arroz a una planta de arroz plantada en un tiesto de Wagner que tenía un área superficial de 0,02 m², habiendo transcurrido 60 días desde la siembra de la planta, y los huevos fueron incubados de modo que atacaran a la planta de arroz. 3 días después de la incubación, las plantas de arroz fueron rociadas con 10 ml. por tiesto de una emulsión preparada diluyendo con agua en relación de 1:2000 el concentrado emulsionable del 25% antes mencionado, con lo que el 95% de los barrenadores que habían atacado la planta de arroz fueron exterminados en 3 días.

30

12.1.68.

Ejemplo 4

10 partes de compuesto (2) y 3 partes de emulsionante (mezcla de éter de polioxietileno nonilfenílico y dodecil benceno sulfonato de calcio) fueron mezclados



Íntimamente. La mezcla fue añadida gota a gota a 87 partes de talco de malla de 48 micras de abertura, que estaba bajo agitación en un mortero, y la mezcla fue agitada a fondo para obtener un polvo humectable. Sobre plantas

5 de guisante atacadas por el arácnido de dos motas ordinario (Tetranychus telarius) se rociaron 10 ml. por planta de una disolución preparada diluyendo 100 veces con agua el polvo humectable del 10% antes citado, con lo que en 48 horas fueron exterminados el 100% de los arácnidos.

10 Ejemplo 5

5 partes de compuesto (3), 5 partes de xileno y 90 partes de queroseno fueron mezcladas a fondo para formar una preparación de aceite. 20 cc. por metro cuadrado de dicha preparación de aceite del 5% fueron rociados

15 sobre larvas de mosca doméstica en fase de desarrollo, con lo que las larvas en fase de desarrollo de la mosca doméstica fueron sustancialmente exterminadas.

Ejemplo 6

3 partes de compuesto (4) fueron disueltas

20 en 20 partes de acetona. La disolución fue mezclada a fondo con 97 partes de talco de malla de 74 micras de abertura, y se separó la acetona para obtener un polvo homogéneo.

Por otro lado, se fijaron huevos de barrenadores del tallo de arroz a una planta de arroz, colocada en un tiesto de Wagner que tenía un área superficial de 0,02 m², habiendo transcurrido 60 días desde la siembra de la planta, y los huevos fueron incubados de modo que atacaran la planta de arroz. 3 días después de la incubación,

25 el polvo del 3% antes citado fue esparcido sobre la plan-



ta de arroz empleando un espolvoreador de carro de vidrio. 30 segundos después aproximadamente se sacó el tiesto, y al cabo de 3 días había sido exterminado más del 95% de los barrenadores.

5 Ejemplo 7

25 partes de compuesto (4), 50 partes de xileno y 25 partes de emulsionante (una mezcla de polioxietileno nonilfenol éter y dodecil benceno sulfonato de calcio) fueron mezcladas en este orden para obtener un concentrado emulsionable homogéneo.

10 Sobre plantas de guisante atacadas por los arácnidos de dos manchas ordinarios (Tetranychus telarius) se rociaron 20 ml. por planta de una emulsión preparada diluyendo 1000 veces con agua el concentrado emulsionable antes citado, con lo que fue exterminado el 100% de los gorgojos en 4 días.

15 Ejemplo 8

5 partes de compuesto (2) fueron mezcladas con 3 partes de emulsionante (una mezcla de éter de polioxietileno y nonilfenol y dodecil benceno sulfonato de calcio), 90 partes de talco de malla de 74 micrones de abertura y 2 partes de poli(alcohol vinílico). Después de amasarla con una pequeña cantidad de agua, la mezcla fue granulada por medio de un granulador, y fue secada después para obtener una preparación granular.

25 1 g. de la preparación granular del 5% anterior fue esparcida sobre una tierra en la que se habían plantado plantas de guisante atacadas por los arácnidos de dos manchas ordinarios (Tetranychus telarius), con lo que el 100% de los gorgojos fueron exterminados en 48 ho-

30
12.1.68.



ras.

5

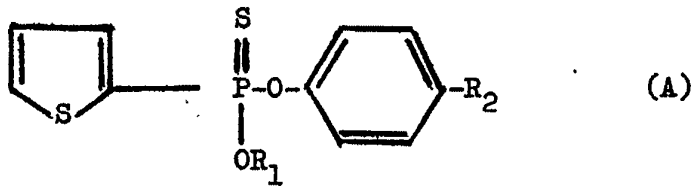
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 29 de Diciembre de 1966, bajo el número 624/67 y 9 de Enero de 1967, número 1878/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

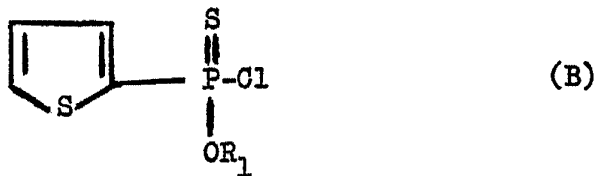
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar nuevos compuestos órgano-fosforados representados por la fórmula



15

en la que R₁ es un alcoholo inferior y R₂ es un grupo nitro o ciano, que comprende hacer reaccionar un O-alcohol 2-tienilfosfonocloridotioato representado por la fórmula



21.2.69.



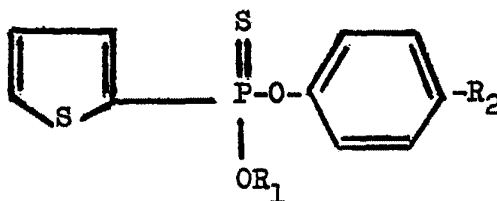
en la que R_1 es tal y como se ha definido anteriormente, con un derivado de fenol representado por la fórmula



en la que R_2 es tal y como se ha definido anteriormente, y M es un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

5

2.- Un procedimiento para preparar una nueva composición pesticida, caracterizado por contener como ingrediente activo al menos un nuevo compuesto organofosforado representado por la fórmula



10

en la que R_1 es un alcoholo inferior y R_2 es un grupo nitró o ciano.

3.- Un procedimiento para preparar nuevos compuestos órgano-fosforados.

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

15

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

Madrid,

P. A.

G.D.S.
21.2.69.