

355706



PATENTE DE INVENCIÓN

SC 3149/3320

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de ésteres fosfóricos
de efecto insecticida y acaricida"

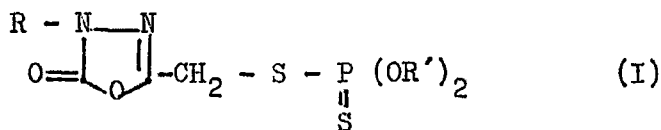
====

Solicitante: RHONE-POULIENC, S.A., entidad francesa, residente en 22,
Avenue Montaigne, París 8è, Francia.

====

La presente invención tiene por objeto nuevos ésteres fosfóricos, el procedimiento de su preparación y las composiciones que los contienen.

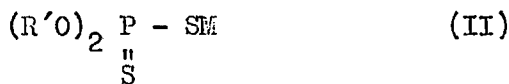
Estos nuevos ésteres fosfóricos responden a
5. la fórmula general:



en la que:

5. R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ó cicloalquilo que contenga como máximo 5 átomos de carbono, o un radical fenilo sustituido por 1 ó 2 átomos de halógeno o no sustituido y R' representa un radical alquilo que contenga como máximo 4 átomos de carbono.
- 10.

Según la invención, estos nuevos ésteres fosfóricos pueden obtenerse por acción de un derivado fosforado de fórmula general:

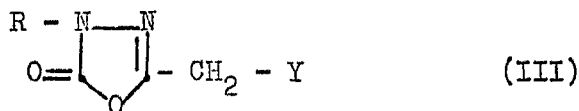


15.

en la que:

R' tiene el significado anteriormente indicado y M representa un átomo de metal alcalino o un ión amonio, sobre un derivado del oxadiazol de fórmula general

20.



en la que R tiene el significado anteriormente indicado e Y representa un resto de un éster reactivo tal como un átomo de halógeno o un resto de éster sulfúrico ó sulfónico.

25.

El derivado fosforado de fórmula general (II) se emplea bajo la forma de sal de metal alcalino, eventualmente preparada in situ, o de la sal de amonio ó de amina.

30.



5. La reacción se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico, y más particularmente en un alcohol como etanol, una cetona como la acetona o la metiletilcetona, un éster como el acetato de etilo, un nitrilo como el acetonitrilo o un hidrocarburo aromático como el benceno, a una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y 120°C.

10. Los nuevos ésteres fosfóricos de fórmula general (I) presentan notables propiedades insecticidas y acaricidas; son activos por contacto y por ingestión directa o por vía sistémica.

15. La presente invención se refiere igualmente a las composiciones insecticidas y acaricidas agrícolas que contengan como producto activo por lo menos un éster fosfórico de fórmula general (I) en asociación con uno o más diluyentes o adyuvantes compatibles con el o los productos activos y convenientes para la utilización en agricultura. En estas composiciones el contenido en producto activo puede estar comprendido entre 50 y 0,005%.

20. Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento, compatible tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselgur, el fosfato tricálcico, el polvo de corcho, el negro adsorbente o incluso una arcilla como el caolin o la bentonita.

25. Estas composiciones sólidas se preparan ventajosamente por triturado del compuesto activo con el diluyente sólido o por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un

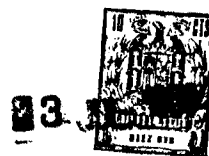
30.



disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si es necesario, triturado del producto para obtener un polvo.

- Se pueden obtener también composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que el o los productos según la invención se disuelven a dispersen. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidro-orgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes del tipo iónico o no-iónico, por ejemplo sulforricinolcatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensados de óxido de etileno, tales como los condensados de óxido de etileno con octilfenol, a ésteres de ácidos grasos de anhidrosorbitoles que han sido solubilizados por esterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con el óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no-iónicos, porque no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, los ésteres fosfóricos según la invención pueden utilizarse bajo la forma de concentrados autoemulsionables que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con el mencionado agente, una simple adición de agua permite obtener composiciones listas para su empleo.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- Los nuevos ésteres fosfóricos de fórmula general (I) se emplean preferentemente a razón de 10 a 100 g de materia activa por hectolitro de agua.
- 30.



Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, muestran como puede practicarse la invención.

EJEMPLO 1

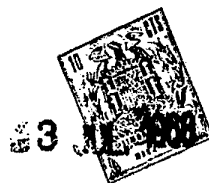
5. A una solución de 13,5 g de clorometil-2 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en 100 cm³ de acetona se añaden 20,5 g de 0,0-dietil-ditiofosfato amónico. Se agita la mezcla reaccional durante 8 horas a la temperatura del laboratorio. Después de una noche de reposo, se filtra el precipitado de cloruro amónico formado y se concentra la solución acetónica bajo presión reducida. El aceite residual se recoge en 150 cm³ de cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente con 100 cm³ de agua, 100 cm³ de una solución acuosa de bicarbonato potásico al 10% y 100 cm³ de agua.
- 10.
- 15.

Después de secar sobre sulfato sódico anhidro y concentrar bajo presión reducida, se obtienen 27,5g de 0,0-dietilditiofosforilmetil-2 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en forma de aceite.

20. La clorometil-2 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 (que funde a 109°C) utilizada como producto de partida se obtiene por ciclación con fosfeno en solución acuosa del producto de reacción de la hiazina hidratada sobre cloroacetato de etilo.

25. EJEMPLO 2

- Operando como en el ejemplo 1 pero a partir de 12 g de clorometil-2 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 y de 16 g de 0,0-dimetilditiofosfato amónico, se obtienen 18 g de 0,0-dimetilditiofosforilmetil-2 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 que funde a 65°C.
- 30.



EJEMPLO 3

5. A una solución de 14 g de clorometil-2 fenil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en 150 cm³ de acetona se añaden 14 g de O,O-dietilditiofosfato amónico. Se agita la mezcla reaccional durante 4 horas a la temperatura del laboratorio. Después de una noche de reposo, se filtra el precipitado de cloruro amónico formado y se concentra la solución acetónica bajo presión reducida. El aceite residual se recoge en 150 cm³ del cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente con 150 cm³ de agua, 150 cm³ de una solución acuosa de bicarbonato potásico al 10% y 150 cm³ de agua. Después de secado sobre sulfato sódico anhidro y concentración bajo presión reducida, se obtienen 23 g de O,O-dietilditiofosforilmetil-2 fenil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en forma de aceite.

- 10.
- 15.
20. La clorometil-2 fenil-4 oxo-5 oxadiazolina 1,3,4 (que funde a 87°C) utilizada como producto de partida se obtiene por ciclación con fosgeno en solución toluénica de la cloroacetil-1 fenil-2 hidrazina (que funde a 124°C) preparada a su vez por acción de la fenilhidrazina sobre anhídrido cloroacético en solución de tetracloruro de carbono.

EJEMPLO 4

25. Operando como en el ejemplo 3 pero a partir de 14 g de clorometil-2 fenil-4-oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 y de 12 g de O,O-dimetilditiofosfato amónico, se obtienen 19 g de O,O-dimetil-ditiofosforilmetil-2 fenil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en forma de aceite.

30. EJEMPLO 5



5. A una solución de 20,3 g de clorometil-2 ciclopentil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en 200 cm³ de acetona se añaden 17,9 g de 0,0-dimetilditiofosfato amónico. Se agita la mezcla reaccional durante 8 horas a la temperatura del laboratorio. Después de una noche de reposo, se filtra el cloruro amónico formado y se concentra la solución acetónica bajo presión reducida. El aceite residual se recoge en 250 cm³ de cloruro de metileno y la solución obtenida se lava sucesivamente con 250 cm³ de agua, 250 cm³ de una solución acuosa de bicarbonato potásico al 10% y 250 cm³ de agua.

15. Después de secar sobre sulfato sódico anhidro y concentración bajo presión reducida, se obtienen 27 g de 0,0-dimetilditiofosforilmetil-2 ciclopentil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en forma de aceite.

20. La clorometil-2 ciclopentil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 (P.E._{0,1} = 110-115°C) utilizada como producto de partida se obtiene por ciclación con fosfeno en solución bencénica del producto de reacción de la ciclopentilhidrazina con el anhídrido cloroacético.


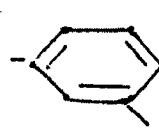
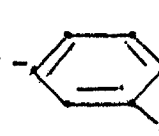
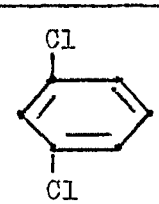
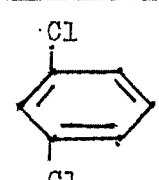
EJEMPLO 6

25. Operando como en el ejemplo 5 pero a partir de 20,3 g de clorometil-2 ciclopentil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 y de 20,5 g de 0,0-dietilditiofosfato amónico, se obtienen 35,3 g de 0,0-dietilditiofosforilmetil-2 ciclopentil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 bajo la forma de aceite.

30. Operando como en el ejemplo 1 a partir de materias primas convenientes, se preparan los productos de fórmula (I) cuyos símbolos R y R' tiene los signifi



datos dados en la tabla siguiente:

Nº ejemplo	R -	- R'	
5. 7	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} -$	$- \text{C}_2\text{H}_5$	aceite
8	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CH}_3) -$	$- \text{CH}_3$	aceite
9	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CH}_3) -$	$- \text{C}_2\text{H}_5$	aceite
10. 10	Cl -  -	$- \text{C}_2\text{H}_5$	P.F. = 72°C
15. 11	Cl -  -	$- \text{CH}_3$	aceite
12	Cl -  -	$- \text{C}_2\text{H}_5$	P.F. = 70°C
20. 13	 -	$- \text{CH}_3$	P.F. = 104°C
25. 14	 -	$- \text{C}_2\text{H}_5$	aceite

EJEMPLO 15

30. A una solución de 25 partes de O,O-dietilditiofosforilme



5. til-2 fenil-4 oxo-5 oxadiazolina-1,3,4 en 65 partes de una mezcla a partes iguales de tolueno y acetofenona, se añaden 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol. La solución obtenida se utiliza, después de dilución con agua a razón de 200 cm³ de esta solución por cada 100 litros de agua, para destruir pulgones, arañas rojas y orugas.

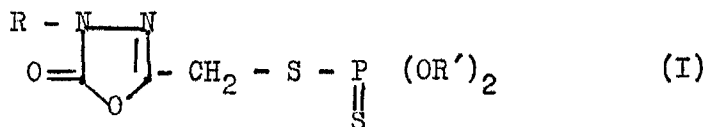
N O T A

10. 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

15. se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patentes presentadas en Francia nos. PV 112.852 de 3 de julio de 1.967 y PV 147.365 de 8 de abril de 1.968 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

20. que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES FOSFORICOS DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento de preparación de ésteres fosfóricos de efecto insecticida y acaricida, de fórmula general:



30. en la que R representa un átomo de hidrógeno, un radical

10 3 JUL 1968

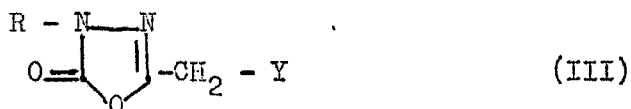
alquilo o cicloalquilo que contenga como máximo 5 átomos de carbono o un radical fenilo sustituido por 1 ó 2 átomos de halógeno o no sustituido, y R' representa un radical alquilo que contenga como máximo 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar una sal de metal alcalino o de base nitrogenada de un compuesto fosforado de fórmula:

5.



10.

en la que M representa un átomo de metal alcalino o un ión amonio, con un derivado del oxadiazol de fórmula:



15.

en la que Y representa un resto de un éster reactivo.

2ª.- Procedimiento de preparación de ésteres fosfóricos de efecto insecticida y acaricida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 JUL 1968

RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ AGUIAR MEDINA

Firmado: Hernández Rols