

364840

PATENTE DE INVENCION

Lo A 11 SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. G.

Clase C 07

Subclase D

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento para la obtención de (di)tio-fosfonatos"

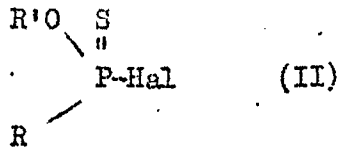
Solicitante

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

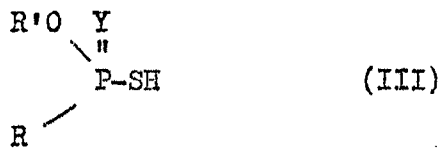
La presente invención se refiere a nuevos
furfuriltio-, o bien -ditiofosfonatos con propiedades
insecticidas y acaricidas, así como a un procedimien-
to para su obtención.

5.

En la solicitud de patente japonesa 5438/55

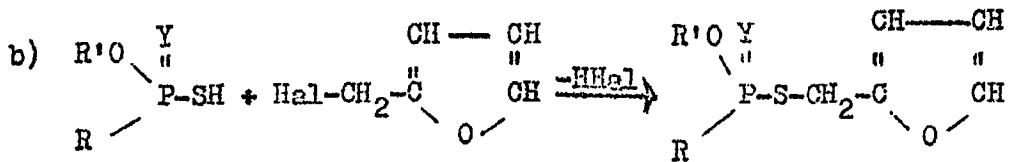
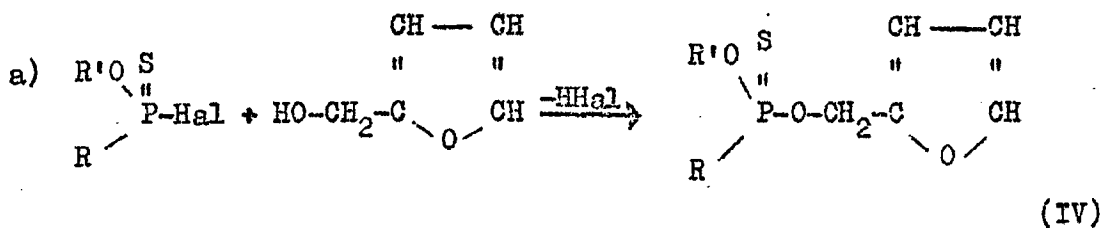


o haluros 2-(furanil)-metilicos se hacen reaccionar con ácidos alquilo- o bien fenil-O-alquil-tiol- ó -tionotiolfosfóricos de fórmula (III)



5. En las fórmulas (II) y (III) tienen los símbolos R, R' e Y el significado indicado más arriba mientras Hal representa un átomo de halógeno.

El desarrollo de las reacciones según la presente invención se ilustran mediante el siguiente esquema:



10. donde los símbolos R, R', Y y Hal tienen el mismo significado arriba indicado.

Preferentemente significa R en las fórmulas arriba indicadas, sin embargo, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tales como el resto metilo, etilo,



n- e -iso-propilo, butilo, iso- o sec.-butilo, además el resto fenilo.

5. R' significa preferentemente asimismo alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pudiendo R y R' ser iguales o diferentes y Hal representa preferentemente un átomo de cloro.

10. Los productos de partida, el alcohol furfúrico o bien el haluro de 2-(furanil-)metilo, necesarios para la realización del procedimiento según el esquema de fórmulas (IV) son conocidos por la literatura y son asimismo fácilmente obtenibles en escala industrial.

15. La reacción según el procedimiento se efectúa preferentemente empleando simultáneamente disolventes o diluyentes adecuados. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos o las mezclas de los mismos, tales como éter, por ejemplo, el dietil- o di-n-butiléter, así como el dioxano, además las cetonas, por ejemplo la acetona, metil-etil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona; los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, por ejemplo metanol, etanol y disolventes polares, por ejemplo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido.

25. Para la finalidad mencionada se han acreditado especialmente; sin embargo, los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, en caso dado halogenados, por ejemplo, benceno, bencina, tolueno, clorobenceno, xileno y los nitrilos tales como el aceto- y propionitrilo así como las mezclas de estos disolventes.
- 30.



- La reacción se puede realizar asimismo en presencia de aceptores de ácido. Como tales entran prácticamente en consideración todos los aceptores de ácido usuales. Han demostrado ser especialmente adecuadas las aminas terciarias aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, la trietilamina, dimetilnilina o piridina, además los alcoholatos y carbonatos alcalinos, tales como el metilato o bien etilato potásico y sódico, el carbonato sódico y potásico.
- 5.
10. La temperatura de reacción puede variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 100°C (o bien el punto de ebullición de la mezcla), preferentemente 40 hasta 80°C. Los productos de partida a reaccionar según la presente invención,
15. así como las sustancias auxiliares (agentes aceptores de ácido) se emplean por lo general en cantidades estequiométricas. Después de reunir los componentes de partida es ventajoso seguir calentando la mezcla para completar la reacción aun durante cierto tiempo
20. (unas 10 hasta 15 horas) en caso dado bajo agitación. Trabajando de esta manera se obtienen los productos del procedimiento en destacados rendimientos así como excelente pureza.
25. Los furfuril-tio- o bien -diti fosfonatos según la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta débilmente teñidos de amarillo, viscosos, insolubles en agua, que en la mayoría de los casos se pueden destilar sin descomponerlos bajo presión fuertemente reducida. Siempre que esto no sea posible se pueden libe-
- 30.



rar, mediante la llamada "iniciación de destilación", es decir, un breve calentamiento en vacío a temperaturas moderadamente elevadas, de las últimas partículas volátiles y purificar de esta manera. Para su

5. identificación mas precisa sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado mas arriba brevemente, se destacan los productos del procedimiento por su excelente eficacia insecticida y acaricida contra

10. los insectos masticadores y chupadores así como contra los ácaros. En éste respecto son los compuestos según la presente invención muy superiores a los productos descritos en la solicitud de patente japonesa 5438/65 dada a conocer. Representan por lo tanto un verdadero

15. enriquecimiento de la técnica.

Los productos según la presente invención poseen una baja toxicidad para los animales de sangre caliente y una baja fitotoxicidad. El efecto pesticida se inicia con rapidez y se mantiene durante

20. largo tiempo. Por ésta razón se pueden emplear los compuestos que se obtienen según la presente invención con éxito en la protección de las plantas y de los alimentos, así como en el sector de la higiene para combatir los insectos perjudiciales chupadores y masticadores y dípteros, así como contra los ácaros, (Acarina).

25.

Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones (Aphidae) tales como el *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Rhopalosiphum padi*,

30. *Macrosiphum pisi* y *Macrosiphum solanifolii*, además el

22 ABR. 1969



-7-

- Cryptomyzus korschelti, Sappaphis mali, Hyalopterus arundinis y Myzus cerasi, además la Coccina, por ejemplo Aspidiotus hederae y Lecanium hesperidum, así como Pseudococcus maritimus. Los tisanópteros tales como el Hercinothrips femoralis y las chinches, por ejemplo, Piesma quadrata, Dysdercus intermedius, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus y Triatoma infestans, además los cicadios tales como Euscelis bilobatus y Nephrotettix bipunctatus.
- 5.
10. Entre los insectos masticadores serían de mencionar principalmente los lepidópteros tales como Plutella maculipennis, Lymantria dispar, Euproctis chryorrhoea y Malacosoma neustria, además Mamestra brassicae y Agrotis segetum, Pieris brassicae, Cheimantobia brumata, Tortrix viridana, Laphygma frugiperda y Prodenia litura, además Hyponomeuta padella, Ephesttia kühniella y Galleria mellonella.
- 15.
- Cuentan también entre los insectos masticadores los coleópteros tales como Sitophilus granarius = Calandra granaria, Leptinotarsa decemlineata, Gastrophysa viridula, Phaedon cochleariae, Meligethes aeneus, Byturus tomentosus, Bruchidius = Acanthoscelides obtectus, Dermestes frischii, Trogoderma granarium, Tribolium castaneum, Calendra o Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum, Tenebrio molitor y Oxyzaepphilus surinamensis, pero también las clases que viven en la tierra, por ejemplo, los Agríotes spec. y Melolontha melolontha; las cucarachas tales como Blatella germánica, Periplaneta americana, Laucophaesa o Rhyparobia madeirae, Blatta orientalis, Blaberus
- 20.
- 25.
- 30.



- giganteus y *Blaberus fuscus* así como la *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*.

5. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca domestica*, *Fannia canicularis*, *Phormia aegina* y *Calliphora erythrocephala* así como
10. *Stomoxys calcitrans*; además los mosquitos, por ejemplo, los *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*.

- Entre los ácaros se encuentran especialmente los Tetranychidae tales como *Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae* y *Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi* los Eriophyes *ribis* y los tarsonémidos por ejemplo la *Hemitarsonemus latus* y la *Tarsonemus pallidus*; finalmente las garrapatas tales como la *Ornithodoros moubata*.

15. Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el
20. caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente
- 25.
- 30.



- disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua;
5. como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales (por ejemplo, caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos), como emulsivos: emulsivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, (por ejemplo, éteres alquilaril-poliglicólico, sulfonatos alquílicos y arílicos) como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 10.
- 15.

20. En las formulaciones, las sustancias activas pueden estar presentes en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1% y un 95% en peso por sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y un 90% en peso.

25. Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de un amplio margen.

Por lo general se emplean, concentraciones de un 0,00001% hasta un 20%, preferentemente de un 0,01% hasta un 5%.

30. Las sustancias activas pueden ser aplica-



- das como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las mismas o de las últimas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos a rociar, pastas, polvos solubles, preparados espolvoreables y pulverizables y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociado, vaporización, nebulización, fumigación, distribución, pulverización, espolvoreo y gasificación.
- 5.
- 10.

La excelente eficacia insecticida y acaricida de los productos del presente procedimiento se desprenden de los siguientes ejemplos de aplicación:

Ejemplo A -

15. Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)
- Disolvente: 3 partes en peso de acetona
- Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoli-
glicoléter

20. Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

25. Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de col (Brassica oleracea) que están fuertemente infestadas por Myzus persicae hasta estar húmedas goteando.

30. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Significa aquí 100% que

Ejemplo B -

Ensayo con Doralis (Efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad de emulsionador mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de sustancia activa se riegan plantas de judías *Vicia faba* que están fuertemente atacadas por el pulgón *Doralis fabae* de manera que el preparado de sustancia activa penetre en el suelo sin humectar las hojas de las plantas de judía. La sustancia activa es recogida por las plantas desde el suelo y llega así a las hojas infectadas.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todos los pulgones, 0% significa que no se mató ningún pulgón.

20.

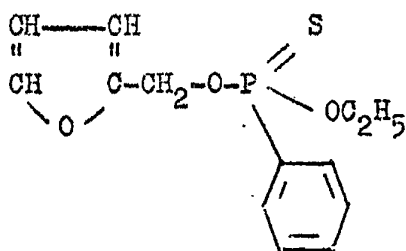
Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación:

25.



- 75 g (0,75 moles) de alcohol furfurílico se disuelven bajo adición de 64 g de piridina en 400 cc de benceno. A ésta solución se agrega, bajo agitación, a temperatura ambiente, 129 g de cloruro del etiltionofosfonato de O-etilo. La temperatura de la mezcla sube aquí hasta 40°C. La mezcla de reacción se agita aún durante 12 horas. Después se lava ésta última 2 veces, cada una con 100 cc de ácido clorhídrico diluido, se separa la solución bencénica y se seca sobre sulfato sódico y se destila fraccionalmente. Se obtienen 85 g (49 % de la teoría) del etiltionofosfonato de O-etil-furfurilo-(2) como aceite acuoin soluble de p.eb. 0,01 78°C con el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5033$.

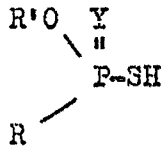
15. Ejemplo 2 -



- Se disuelven 75 g (0,75 moles) de alcohol furfurílico bajo adición de 64 g de piridina en 400 cc de benceno y a esta solución se gotean, comenzando a temperatura ambiente, bajo agitación, 165 g de cloruro de fenil-tionofosfonato-O-etilo. La temperatura de la mezcla sube a 40°C. Se agita esta última aún durante 12 horas y se elabora entonces como en el ejemplo 1.



o haluros de 2-(fenil-)metilo se hacen reaccionar alquil- o bien ácidos fenil-O-alquiltiol- 6 -tionotiol- fosfónicos de fórmula



en la que R, R' e Y tienen el significado indicado en la reivindicación 1, mientras Hal significa un átomo de halógeno.

5.

2ª - Procedimiento para la obtención de (di)tio-fosfonatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

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

22 ABR. 1969

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

22 ABR. 1969

Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
de p. Firmado: F. Hernández Ruiz

