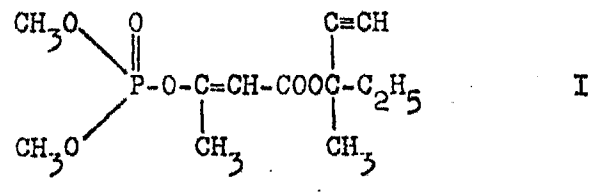




368564

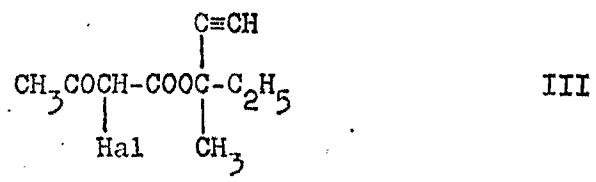
De acuerdo con nuestra invención proporcionamos un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula I,



5 que consiste en condensar un éster trimetílico del ácido fosforoso de fórmula II,



con un compuesto de fórmula III,



en la que Hal significa bromo o cloro, en un disolvente orgánico que sea inerte bajo las condiciones de la reacción.

10 El procedimiento puede efectuarse a una temperatura de aprox. 50°-150°C, preferentemente de 70°-120°C. El disolvente orgánico que sea inerte bajo las condiciones de la reacción puede ser, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, y el período de tiempo de la reacción
15 puede ser de 2 a 3 horas aproximadamente.

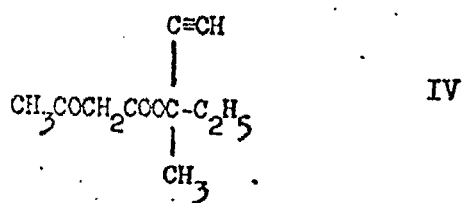


353564

El disolvente puede eliminarse de la mezcla de reacción mediante evaporación a presión reducida, y el producto de la reacción puede purificarse, si se desea, mediante destilación, preferentemente en vacío.

5 El éster del ácido fosfórico de fórmula I resultante es un aceite que puede destilarse en un vacío sin descomponerse y puede caracterizarse del modo usual por sus constantes físicas.

10 Los compuestos de fórmula III pueden obtenerse haciendo reaccionar el éster (3-metil-1-pentin-3-ílico) del ácido acetoacético de fórmula IV,



con un cloruro sulfurílico o bromuro sulfurílico, respectivamente, en un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo cloroformo.

15 La reacción puede efectuarse a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, preferentemente a 25 - 65°C y de preferencia durante aprox. 5 horas.



368564

Finalizada la reacción, el disolvente puede eliminarse mediante evaporación a presión reducida, y el compuesto de fórmula III puede purificarse entonces mediante destilación en vacío. Ha de tomarse en consideración que también puede

5 existir una forma enólica del compuesto de fórmula IV. Tal forma enólica está incluida en la descripción del compuesto de fórmula IV.

10 El compuesto de fórmula IV puede obtenerse haciendo reaccionar 3-metil-1-pentin-3-ol con dicetena, preferentemente en presencia de un agente de condensación, por ejemplo trietilamina, a aproximadamente 60-70°C, durante un período de tiempo de 1 a 2 horas.



368564

5 El compuesto de fórmula I tiene un buen efecto insecticida y acaricida. Posee una buena actividad contra insectos masticadores y chupadores y contra ácaros arácnidos, Su eficacia es superior a la de los compuestos conocidos de estructura química similar.

10 El compuesto de la invención tiene una toxicidad baja en animales de sangre caliente y una baja fitotoxicidad. Por lo tanto, el nuevo compuesto puede usarse como pesticida en la agricultura, en piezas habitadas, buhardillas, sótanos y establos, etc. Está también indicado para usarse para la protección de plantas y animales, en sus diferentes estados de desarrollo, contra insectos y ácaros nocivos.

15 La lucha contra insectos y ácaros puede llevarse a cabo, de acuerdo con métodos convencionales, por ejemplo, tratando los objetos que han de ser protegidos con el material activo, preferentemente en combinación con un diluyente o soporte inerte.

20 Como agente protector de plantas o como pesticida, el compuesto de la invención puede prepararse en la forma de un agente para pulverizar o espolvorear, por ejemplo como solución o dispersión en agua o en un disolvente orgánico apropiado, tal como alcohol,

360564



130-2930/I

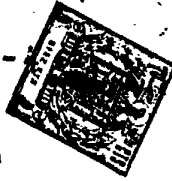
preferentemente
petróleo, destilados de alquitrán, etc. junto con un
emulsificante, por ejemplo éter poliglicólico líqui-
do, preparado partiendo de un alcohol de alto peso
molecular, mercaptano o fenol alquílico con la adi-
5 ción de óxido de alquileo. A la mezcla pueden añá-
dirsele como auxiliares para la solución disolventes
orgánicos, adecuados, por ejemplo cetonas, hidrocarbu-
ros aromáticos, facultativamente halogenados, aceites
minerales, etc.

10 Los agentes de pulverización y espolvoreo
también pueden contener soportes inertes, usuales, por
ejemplo talco, tierra de diatomeas, bentonita, piedra
pómez, derivados de celulosa y similares y además
agentes usuales de humectación y adhesivos para me-
15 jorar las propiedades de humectación y adhesión.

En las formulaciones el material activo de
la invención puede estar mezclado con otros agentes
pesticidas activos, conocidos. Generalmente, las for-
mulaciones para uso adecuadas en la aplicación de un
20 compuesto de fórmula I a un lugar, contienen entre
aproximadamente 0,01 y 90 % en peso de agente activo,
de preferencia entre 5 y 50 %.

En los Ejemplos siguientes, que ilustran la
invención sin limitar de modo alguno su alcance, to-
25 das las temperaturas están indicadas en grados centí-
grado y los porcentajes son por peso a menos que se
hagan otras indicaciones.

368564



EJEMPLO 1: Efecto insecticida contra Bruchidius
obtectus (gorgojo del fréjol)
efecto por contacto

5 Se produce un concentrado mezclando 25 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxi-carbonil)-1-propen-2-il]fosfato con 25 partes en peso de éter isoctilfenildecaglicólico y 50 partes en peso de xileno, con lo cual resulta una solución clara con buenas propiedades de emulsificación en agua.
10 El concentrado se diluye con agua para proporcionar la concentración deseada.

Cápsulas de Petri de 7 cm de diámetro se rocían mediante una bomba de mano con 0,1 a 0,2 cc de una emulsión preparada según arriba descrito y con-
15 teniendo 0,0125 % de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato.

Después de secar la emulsión en las cápsulas, se introducen en cada cápsula 10 imagos de Bruchidius y la cápsula se cubre con una rejilla
20 de malla fina de latón. Los animales se mantienen a temperatura ambiente sin recibir alimento alguno. Al cabo de 48 horas, todos los imagos están muertos.

368564

EJEMPLO 2: Efecto insecticida contra Aphis fabae

(pulgonos negros de las habas)

efecto por contacto

Se produce un concentrado mezclando 25
5 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-
pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato con
30 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico
y 45 partes en peso de una fracción de petróleo que
tiene un punto de ebullición de 210-280° (densidad
10 20°C : 0,92). El concentrado se diluye a continuación
con agua para obtener la concentración deseada.

Se rocían plantas de haba común (Vicia
faba) hasta chorrear con una emulsión preparada se-
gún se describe arriba y conteniendo 0,0125 % de 0,0-
15 dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-
propen-2-il]fosfato. Las plantas de habas son
fuertemente infectadas por los pulgonos negros de
las habas (Aphis fabae).

Al cabo de 48 horas todos los pulgonos
20 están muertos.



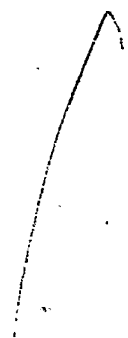
368564

EJEMPLO 3: Efecto insecticida contra Carausius morosus (langosta de la India)
efecto por comida

Se produce un concentrado mezclando 40
5 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato con 25 partes en peso de éter diisohexil/heptilfenil-hexaglicólico y 35 partes en peso de acetona. Luego se diluye el concentrado con agua para obtener la
10 concentración deseada.

Durante tres segundos se sumergen ramitas de Tradescantia en una emulsión que contiene 0,0125 % de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato. Una vez seca la
15 emulsión, se introducen las ramitas de Tradescantia en un pequeño tubo de vidrio lleno de agua y se coloca el tubo en una cápsula de vidrio. En cada cápsula se colocan 10 larvas de Carausius en la segunda fase de su evolución y se cubre con una tapa de
20 rejilla de alambre.

Al cabo de 5 días todas las larvas están muertas.





338564

EJEMPLO 4: Efecto insecticida contra Epehstia

Kuehniella (polilla de la harina)

efecto por contacto

Se produce un concentrado mezclando 50
5 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-
3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato con 50 partes
en peso de éter isoocetilfeniloctaglicólico. Se ob-
tiene un concentrado claro que puede emulsionarse
fácilmente en agua. El concentrado se diluye con agua
10 para obtener la concentración deseada.

Se colocan en cada una de una serie de
cápsulas de Petri de 7 cm de diámetro 10 orugas de
Epehstia Kuehniella (teniendo cada una 10 a 12 mm de
largo) y se rocían con una emulsión preparada tal
15 como se describe más arriba y conteniendo 0,05 %
de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxi-
carbonil)-1-propen-2-il]fosfato de modo que cada
cápsula contenga 0,1 a 0,2 cc de la emulsión. Las
cápsulas se cubren luego con una rejilla de malla
20 fina de latón. Después de secarse la emulsión en
las cápsulas, los animales reciben como alimento un
barquillo que, según necesidad, puede renovarse.

Al cabo de 48 horas, todas las orugas
están muertas.



368564

EJEMPLO 5: Efecto acaricida contra Tetranychus telarius (ácaro arácnido) efecto por contacto

Se produce un concentrado mezclando 30 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato con 25 partes en peso de éter laurilhexaglicólico y 45 partes en peso de alcohol isopropílico. El concentrado se diluye luego con agua para obtener la concentración deseada.

Plantas de fréjol común (Phaseolus vulgaris) se rocían hasta chorrear con una emulsión preparada tal como se describe más arriba y conteniendo 0,0125 % de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato. Estas plantas de fréjol son fuertemente infectadas con ácaros arácnidos (Tetranychus telarius) en todas las fases de su evolución.

Al cabo de 48 horas todos los Tetranychus telarius están muertos.

EJEMPLO 6: Producción de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato.

Se añaden, en el período de tiempo de 15

368564



130-2930/I

minutos y agitando, 390 g de éster trimetílico del
 ácido fosfórico a 650 g de éster (3-metil-1-pentin-
 3-ílico) del ácido 2-cloroacetoacético en 2 litros
 de xileno. Seguidamente se agita la mezcla de la re-
 5 acción durante 3 horas a una temperatura del baño de
 130° a 135°. Se obtiene 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-
 1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato
 bruto. Mediante destilación del compuesto bruto
 en un vacío se obtiene el compuesto de fórmula I puro.
 10 Punto de ebullición 110-112°/10⁻³ mm de Hg.

Análisis: C₁₂H₁₉O₆P peso molecular: 290

C calculado: 49,7 % hallado 49,4 %

H calculado: 6,5 % hallado 6,6 %

P calculado 10,7 % hallado 10,9 %

15 El éster (3-metil-1-pentin-3-ílico) del
 ácido 2-cloroacetoacético, (fórmula III) requerido
 como material inicial, se obtiene como sigue:

Se añaden 405 g de cloruro de sulfúrico
 a 542 g de éster (3-metil-1-pentin-3-ílico) del ácido
 20 acetoacético en 2 litros de cloroformo, durante un
 período de tiempo de 2 horas, con agitación, a una
 temperatura de reacción de 15° a 20°. Luego se au-
 menta la temperatura de la reacción a 60° durante 1
 hora y se sigue agitando a continuación durante 3

368564



horas a 60°-65°. Luego se separa el cloroformo de la
mezcla de la reacción mediante evaporación a presión
reducida. Después de destilación a presión reducida,
se obtiene el éster (3-metil-1-pentin-3-ílico) del
5 ácido 2-cloroacetoacético puro con un punto de ebulli-
ción de 52-53°/10⁻³ mm de Hg.

Análisis: C₁₀H₁₃ClO₃ peso molecular: 216,5

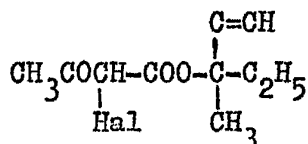
	C calculado	55,4 %	hallado	55,2 %
	H calculado	6,0 %	hallado	6,0 %
10	Cl calculado	16,4 %	hallado	16,7 %

El éster (3-metil-1-pentin-3-ílico) del
ácido acetoacético se obtiene como sigue:

Se añaden 45 g de trietilamina a 392 g de
3-metil-1-pentin-3-ol y se calienta la mezcla a 60°
15 con agitación. A dicha mezcla se le añaden 338 g de
dicetena durante un período de tiempo de 1 hora y
media, a una temperatura de 60°-70°. A continuación
se sigue agitando la mezcla durante media hora a 1
hora, a 60°, con lo cual se obtiene una solución de
20 color naranja claro. El éster (3-metil-1-pentin-
ílico) del ácido acetoacético puro se obtiene en
forma de un líquido incoloro o ligeramente amarillo
después de destilación a presión reducida. Punto de
ebullición: 50-51°/0,02 mm de Hg.



368564



EII

5. en la que Hal significa bromo o cloro, en un disolvente orgánico que sea inerte bajo las condiciones de la reacción, tal como benceno, tolueno, xileno o clorobenceno.

2ª.- Procedimiento para la obtención de fosfatos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
SANDOZ, A.G.

4 AGO 1971

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
* p. Firmado: A. GARCIA BRAVO