

37.1957

PATENTE DE INVENCION

Caso 130-2930/II
1957/IV/186

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C07 A01
SUBCLASE d M



37 1957

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de
fosfatos orgánicos.

=====
=====

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza

=====
=====

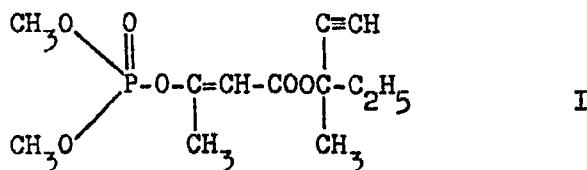
La invención se relaciona con nuevos fosfatos
orgánicos y con composiciones insecticidas y acaricidas
que contienen dichos fosfatos.

371957 - 2 -

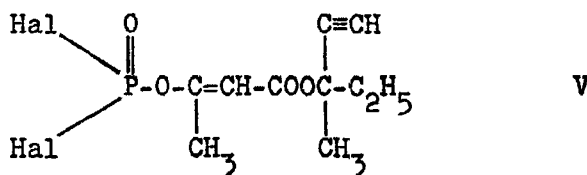


130-2930/II

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



que consiste en hacer reaccionar, en un disolvente, un
5 compuesto de fórmula V,



en la que Hal significa bromo o cloro,
con un compuesto de fórmula VI,



en la que M significa hidrógeno o un metal alcalino,
con la condición de que cuando M sig-
nifica hidrógeno, la reacción se efectúe
10 en presencia de un agente ligador de
ácidos.

La reacción puede efectuarse en un disolvente que
sea inerte bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo
15 en un hidro-

3710527



130-2930/II

carburo aromático, por ejemplo tolueno o xileno; un hidrocarburo halogenado, por ejemplo clorobenceno o cloroformo; o un éter, por ejemplo dioxano. Alternativamente, la reacción puede efectuarse en un exceso de metanol. La reacción puede realizarse a una temperatura de aproximadamente -20° a $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente de -10° a $+20^{\circ}\text{C}$. Un período de tiempo adecuado para la reacción es entre aproximadamente 0,5 y 2 horas.

Se prefiere hacer reaccionar al menos 2 moléculas-gramo del compuesto de fórmula VI con cada molécula-gramo del compuesto de fórmula V con el fin de obtener un rendimiento más alto posible y para evitar la producción de productos laterales indeseables.

Entre los agentes ligadores de ácidos adecuados se incluyen bases orgánicas de nitrógeno, por ejemplo trietilamina, trimetilamina, dimetil-anilina y dietil-anilina, y bases inorgánicas, por ejemplo carbonato de sodio. De preferencia se usan al menos dos moléculas-gramo del agente ligador de ácidos por cada molécula-gramo del compuesto de fórmula V.

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

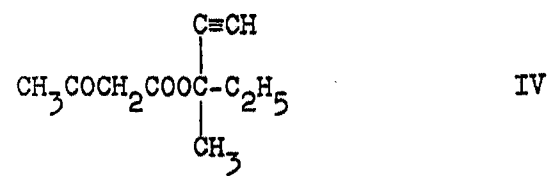
37 1957 27 SEP. 1969



130-2930/II

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

5 Los compuestos de fórmula V pueden producirse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula IV,



con oxiclорuro de fósforo u oxibromuro de fósforo (preferentemente en proporciones equimolares) en un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de la reacción y en presencia de un aceptor de ácidos (usando preferentemente una molécula-gramo del aceptor de ácidos por molécula-gramo del compuesto de fórmula IV). El disolvente inerte puede ser el mismo que se utiliza en el procedimiento ii), y la reacción puede realizarse a una temperatura de -10° a +50°C convenientemente durante un período de tiempo de 0,5 a 4 horas.



374057

Ha de tomarse en consideración, que también puede existir una forma enólica del compuesto de fórmula IV. Tal forma enólica está incluida en la descripción del compuesto de fórmula IV.

- 5 El compuesto de fórmula IV puede obtenerse haciendo reaccionar 3-metil-1-pentín-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.

10



37-1957

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.

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.

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.

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,



1939

130 -2930 /II

371957

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 añ-
dírsele 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.

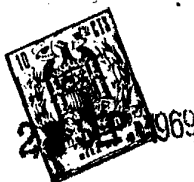


EJEMPLO 1: Efecto insecticida contra Bruchidius
obtectus (gorgojo del fréjol)
efecto por contacto

Se produce un concentrado mezclando 25
5 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 isooctilfenildecaglicólico 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.



374057

EJEMPLO 2: Efecto insecticida contra *Aphis fabae*

(pulgones 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 isoocetilfeniloctaglicólico
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 pulgones negros de
las habas (*Aphis fabae*).

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



130-2930/II

371957

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 rami-
tas 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 co-
loca el tubo en una cápsula de vidrio. En cada cáp-
sula se colocan 10 larvas de Carausius en la segun-
da 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.



1969

130-2930/II

371957

EJEMPLO 4: Efecto insecticida contra Epehstia
Kuehniella (polilla de la harina)
efecto por contacto

5 Se produce un concentrado mezclando 50 partes en peso de 0,0-dimetil-0-[1-(3-metil-1-pentin-3-
3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosfato con 50 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico. Se obtiene 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.



20 SEP. 1968 30-2930/II

371957

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

Se produce un concentrado mezclando 30
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 laurilhexaglicólico y 45
partes en peso de alcohol isopropílico. El concentra-
do se diluye luego con agua para obtener la concen-
10 tración deseada.

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

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



27 SEP. 1953 71957

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

183 g (1 molécula-gramo) de éster (3-metil-1-
5 pentin-3-ílico) del ácido acetoacético y 101 g
(1 molécula-gramo) de trietilamina se añaden, agitan-
do, a 153,3 g (1 molécula-gramo) de óxido de fós-
foro en 400 cc de clorobenceno, a una temperatura de
-10°C, durante un período de tiempo de 15 minutos.
10 Luego se agita la mezcla de la reacción durante otros
15 minutos a 20°C y seguidamente se filtra. El fil-
trado, que contiene dicloruro 0-[1-(3-metil-1-pentin-
3-iloxicarbonil)-1-propen-2-il]fosforoso, se mezcla con
15 600 cc de clorobenceno, y se enfría a -5°C. A la mez-
cla se le añaden, durante 30 minutos, 64,5 g (2 molé-
culas-gramo) de metanol y 203 g (2 moléculas-gramo) de
trietilamina, y se agita durante otros 30 minutos a
-5°C, luego durante 1 hora a 0-20°C y finalmente du-
rante 15 horas a 20°C. La mezcla de la reacción resul-
20 tante se filtra, el filtrado se lava con agua y se
seca sobre sulfato de magnesio. Después de separar el
disolvente por evaporación, se destila el 0,0-dimetil-
0-[1-(3-metil-1-pentin-3-iloxicarbonil)-1-propen-2-
il]fosfato crudo permanente en un alto vacío para
25 proporcionar un material puro con un punto de ebulli-
ción de 108°-110°C/10⁻³ mm de Hg.

371957

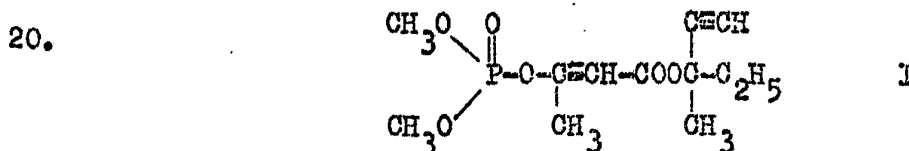


NOTA

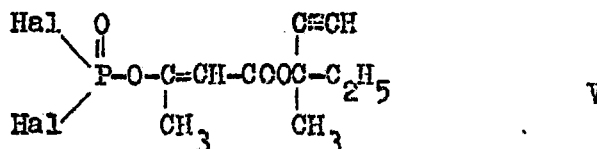
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Suiza con los números: 9347/68; 21 de junio de 1968; 5158/69 de 10. 3 de abril de 1969, y 6230/69 de 24 de abril de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FOSFATOS ORGANICOS, caracterizándose por lo siguiente-

15. 1.- Procedimiento para la obtencion de fosfatos orgánicos, de fórmula I,



25. caracterizado porque comprende hacer reaccionar, en un disolvente, un compuesto de fórmula V,



- 15 -
371957



en la que Hal significa bromo o cloro, con un compuesto de fórmula VI,



VI

5: en la que M significa hidrógeno o un metal alcalino, con la condición de que cuando M significa hidrógeno, la reacción se efectue en presencia de un agente ligador de ácidos.

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

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

28 SEP. 1969

Madrid,
SANDOZ, A.G.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz

