

374710

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 908-Sp

374710



Memoria Descriptiva
sobre:

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>F</u>	<u>N</u>

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido
1-cianovinilfosfórico.

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

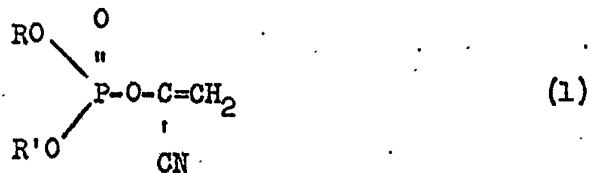


374710

La presente invención se refiere a nuevos ésteres de ácido 1-cianovinilfosfórico, a un procedimiento para su producción y a su uso como insecticidas y acaricidas.

Por la Especificación de la Patente de los Estados Unidos No. 2,765,331 y la Especificación de Patente Británica 784,985 se sabe que los ésteres de ácido vinilfosfórico se distinguen por una efectividad insecticida.

La presente invención proporciona ésteres de ácido 1-cianovinilfosfórico de la fórmula general



10. en la cual

R y R' representan individualmente un radical alquilo de cadena recta, ramificado o cíclico (substituido opcionalmente por átomos de halógeno o grupos alcoxi)

Le A 11 908-Sp

- 2 3747 1019 012



que tienen hasta 6 átomos de carbono.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de ésteres de ácido l-ciano-
vinilfosfórico de la fórmula general (1) en el cual un ha-
luro de diéster de ácido O,O-dialquilfosfórico de la fórmu
5. la



en la cual

R y R' tienen el mismo significado dado anteriormente, y
Hal representa un átomo de halógeno, es reaccionado,
10. en la presencia de un agente ligador de ácido, con cianohi-
drina de monocloroacetaldehído de la fórmula

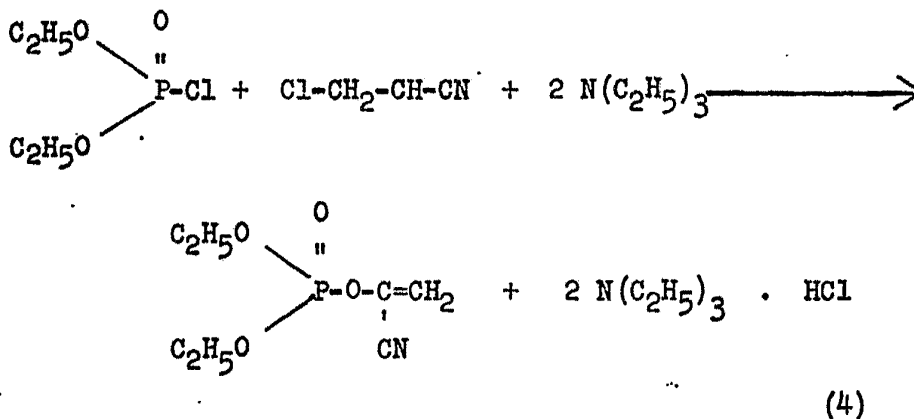


Sorprendentemente, los ésteres de ácido l-ciano-
vinilfosfórico (1), de acuerdo a la invención, muestran una
actividad acaricida e insecticida superior a la de los éte-
15. res de ácido vinilfosfórico conocidos de constitución análo-
ga y la misma gama de actividad. Por lo tanto, la inven-
ción representa un genuino enriquecimiento del arte.

Si se usa el cloruro de diéster de ácido O,O-die-
tilfosfórico como material de partida y trietilamina como



agente ligador de ácido, el curso de la reacción es representado por el siguiente esquema de fórmulas:



- Los haluros de diéster de ácido fosfórico que se van a usar como materiales de partida son definidos claramente por la fórmula (2). Preferiblemente, sin embargo, en las fórmulas dadas anteriormente R y R' representan radicales alquilo o alcoxialquilo de cadena recta o ramificados, iguales o diferentes (posiblemente substituidos por cloro), particularmente aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o grupos ciclohexilo, mientras que Hal representa un átomo de cloro. Los compuestos de la fórmula (2) son conocidos por la literatura y son fácilmente accesibles, aún en escala industrial.
- 5.
 - 10.

- Como ejemplos de los haluros de diéster de ácido fosfórico que se pueden usar de acuerdo a la invención incluyen los cloruros de ácido O,O-dimetil, O,O-dietil, O,O-
- 15.



di-n-propil, O,O-diisopropil, O,O-di-n^obutil, O,O-diisobutil, O,O-dihexil (normal o ramificado), O,O-diclorodietil, O,O-dimetoxidietil, O,O-dietoxidietil, O-metil-O-isopropil, O-metil-O-n-propil, O-metil-O-cloroetil, O-metil-O-hexil (ramificado o normal), O-metil-O-ciclohexil, O-metil-O-metoxietil, O-metil-O-etoxietil, O-etil-O-cloroetil, O-etil-O-hexil (ramificado o normal), O-etil-O-ciclohexil, O-etil-O-metoxietil y O-etil-O-etoxietilfosfórico así como también los correspondientes bromuros.

10. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de un solvente (el cual término incluye meramente un diluyente).

Como tales, prácticamente todos los solventes orgánicos inertes son adecuados. Estos incluyen preferiblemente hidrocarburos (posiblemente clorados) tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno así como también diclorometano, dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres, por ejemplo éter dietílico y dibutílico, dioxano, así como también cetonas alifáticas de bajo punto de ebullición y nitrilos, por ejemplo, acetona, metiletil y metilisopropilcetona, acetonitrilo y propionitrilo.

20. Como agentes ligadores de ácido se usan preferiblemente aminas terciarias. Son especialmente adecuadas la trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina y piridina.

25. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de una gama relativamente grande. En términos generales, el



trabajo se lleva a cabo a una temperatura de -10° hasta $+40^{\circ}$, preferiblemente desde 0° hasta 20°C .

Generalmente, a fin de llevar a cabo el procedi-

miento, 2 moles de la amina terciaria en cuestión son aña-

5. didos, poco a poco, a una solución de 1 mol de cada uno del haluro del diéster de ácido fosfórico y cianohidrina de monocloroacetaldehído, en uno de los solventes mencionados

anteriormente, tomándose la precaución, mediante enfriamiento externo de la mezcla, que no se exceda de cierta temperatura interna (en general 10°C .)

10. Después que se completa la adición se deja reaccionando la mezcla por unas cuantas horas a una temperatura de aproximadamente 20° hasta 30°C . y la sal precipitada es removida por filtración. El filtrado es lavado hasta que haya una reacción neutral, se seca y se

15. libera de solvente bajo presión reducida. El líquido que queda - mayormente de color oscuro - es el éster de ácido l-cianovinilfosfórico deseado. En la mayor parte de los casos puede ser purificado adicionalmente mediante destilación bajo presión reducida y se obtiene de forma incolora.

20. Según se mencionó anteriormente, los productos se distinguen por propiedades insecticidas y acaricidas sobresalientes. Al mismo tiempo, poseen muy poca fitotoxicidad.

Adicionalmente, algunos de ellos poseen propiedades fungicidas y cierto efecto colateral rodenticida. Por esta razón, 25. los compuestos de acuerdo a la invención pueden ser usados

374710

19 DIC 1951



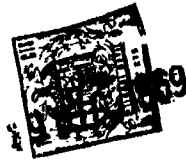
con éxito en la protección de cosechas y en la protección de productos almacenados así como también en el campo de la higiene para el control de insectos chupadores y mordedores nocivos y para controlar Dípteros así como también

5. contra ácaros (del orden Acarina).

- A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*),
10. el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) y el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*); el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el
15. pulgón negro de los cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales
20. como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como
25. *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.



- En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (5. *Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Cheimatobia brumata*), el bóbice arrollador de las hojas de encima (10. *Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma irugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).
15. Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (20. *Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Brichidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermes to (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (25. *Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o *Sitophilus*



- zeamais), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxyzephilus surinamensis*), pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y
5. larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*),
10. así como *Henschoutedenia flexivitta*; además ortópteros por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).
- 15.

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*),
20. la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano *Stomoxys calcitrans*; además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).
- 25.



A los ácaros (Acari) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como los ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* o *Tetranychus urticae*) y los ácaros hiladores de frutales (5. *Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas por ejemplo el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclamens (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (10. *Ornithodoros moubata*).

En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre substratos cálcicos. (15.

Los compuestos activos de acuerdo a la presente invención pueden ser convertidos a las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, - (20. pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas de manera conocida, por ejemplo, mezclándose los compuestos activos con diluyentes, esto es, diluyentes o vehículos líquidos o sólidos, opcionalmente con el uso de agentes tensioactivos, esto es, agentes emulsificantes y/o dispersantes. En el caso del uso de agua como diluyente, también se (25.

pueden usar disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Como diluyentes o vehículos líquidos se usan preferiblemente los hidrocarburos aromáticos tales como xilenos o benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenzenos; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol o butanol; o solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido; así como también agua.

5.

10.

Como vehículos o diluyentes sólidos se emplean preferiblemente minerales naturales triturados tales como caolines, arcillas, talco o greda o minerales sintéticos triturados tales como ácido silicilico altamente disperso o silicatos.

15.

Los ejemplos preferidos de agentes emulsificantes incluyen emulsificadores no iónicos y aniónicos tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquil-arilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; y los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, lejías dedesecho de sulfito y metilcelulosa.

20.

Los compuestos activos de acuerdo a la invención pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otros compuestos activos.

25.

Por lo general, las formulaciones contienen entre

374710

19D



0.1 y 95% por peso del compuesto activo, preferiblemente entre 0.5 y 90% por peso.

5. Los compuestos activos pueden ser aplicados como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes para espolvoreo y granulados, estando todas estas preparaciones listas para el uso. La aplicación es efectuada por riego, pulverización, vaporización, gasificación, fumigación, distribución y espolvoreo.

10. Las concentraciones de compuesto activo pueden variar dentro de límites relativamente amplios. Pero en general, se usan concentraciones que varían desde 0.00001% hasta 20%, preferiblemente desde 0.01% a 5%.

15. La presente invención también proporciona una composición insecticida y acaricida que contiene como ingrediente activo un éster de la presente invención en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o en mezcla con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

20. La presente invención también proporciona un método de combatir insectos o acáridos que comprende aplicar a los insectos, acáridos o al medio ambiente de los mismos un éster de la presente invención, solo o en la forma de una composición que contiene como ingrediente activo un éster
- 25.



de la invención en mezcla con un diluyente o vehículo líquido o sólido.

5. La presente invención proporciona además cosechas a prueba de daños por el hecho de ser cultivadas en áreas en las cuales inmediatamente antes de y/o durante el tiempo del crecimiento se aplica un éster de la presente invención sólo o en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o líquido.

10. La actividad sobresaliente de los productos puede confirmarse por los siguientes resultados experimentales:

EJEMPLO A

Ensayo con larvas de Phaedon

15. Disolvente: 3 partes por peso de acetona
emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

20. Para la obtención de una preparación apropiada del compuesto activo, se mezcla 1 parte por peso del respectivo compuesto activo con la cantidad indicada del respectivo disolvente que contiene la cantidad arriba indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado obtenido con agua hasta la concentración deseada.

25. Esta preparación de compuesto activo es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*), hasta que el líquido gotee de las mismas, y subsiguientemente sobre las



hojas se colocan larvas de crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*),

Al cabo del tiempo indicado en la siguiente tabla, se determina el grado de destrucción de los insectos nocivos y se lo expresa en %, significando 100% que fueron matadas todas la larvas de crisomela y 0% que no fue matada ninguna de las mismas.

Los compuestos activos ensayados, sus concentraciones aplicadas, el tiempo de evaluación y los resultados obtenidos de los ensayos surgen en la Siguiete Tabla A:

Tabla A.

(Ensayo con Larvas de *Phaedon*)

Compuestos Activos (constitución)		Concentración de Compuesto activo en %	Grado de des- trucción en % al cabo de 3 días.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	(12)	0.1	0
(conocido)			
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(5)	0.1 0.01	100 100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(6)	0.1 0.01	100 90
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(7)	0.1	100



Tabla A (Continuación)

(Ensayo con Larvas de Phaedon)

Compuestos Activos (Constitución)	Concentración de Compuesto Activo en %	Grado de des- trucción en % al cabo de 3 días
$ \begin{array}{c} \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P-O-C=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(8)	0.1 100 0.01 50
$ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P-O-C=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(9)	0.1 100 0.01 70

5.

EJEMPLO B

Ensayo Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes por peso de acetona

emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglí-
cólico.

10.

Para la obtención de una preparación apropiada de compuesto activo, se mezcla 1 parte por peso de compuesto activo en la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15.

La preparación de compuesto activo es rociado so-



bre hojas de repollo (*Brasica oleracea*) fuertemente atacada por el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), hasta que el líquido gotee de las mismas.

5. Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matados to dos los pulgones, y 0% que no fue matado ningún pulgón.

Los compuestos activos, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla B:

10.

TABLA B

(Ensayo con *Myzus*)

Compuestos Activos (constitución)		Concentración de Compuesto Activo en %	Grado de des- trucción en % al cabo de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{(conocida)} \end{array}$	(12)	0.1	0
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(5)	0.1 0.01 0.001	100 98 40
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(6)	0.1 0.01	100 80
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{nC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(7)	0.1 0.01	100 45



TABLA B (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Compuestos Activos (constitución)	Concentración de Compuesto Activo en %	Grado de des- trucción en % al cabo de 24 horas
$ \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \quad \text{CN} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	0.1 0.01 0.001	100 100 40
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \text{(nC}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} $	0.1 0.01	99 30
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \text{(Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} $	0.1 0.01	100 90
$ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \quad \text{CN} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	0.1 0.01 0.001	100 100 50

EJEMPLO C.

Ensayo Tetranychus

Disolvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico



5. Para la obtención de una preparación apropiada de compuesto activo, se mezcla 1 parte por peso de compuesto activo con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de compuesto activo es rociada sobre plantas de frijoles (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm., hasta que el líquido gotee de las mismas. Estas plantas están fuertemente atacadas por el ácaro hilador del frijol en todos sus estados de desarrollo (*Tetranychus telarius*).

15. Al cabo del tiempo indicado se determina la eficacia de la preparación del compuesto activo, contándose los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, y 0% que no fué matado ninguno de los mismos.

20. Los compuestos activos, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla C:

374710



TABLA C

(Ensayo con Tetranychus)

Compuesto Activo (Constitución)	Concentración de Compuesto activo en %	Grado de des- trucción en % al cabo de 48 horas
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p>(conocido)</p>	(12)	0
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(5)	95
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	(6)	60
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	(8)	60
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array}$	(9)	45

374710



EJEMPLO D

TL₁₀₀ Ensayo para Dípteros

Animales de ensayo: *Musca domestica* (mosca casera)

Solvente: Acetona

5. Dos partes por peso del compuesto activo son disueltas en 1,000 partes por volumen de solvente. La solución obtenida de esa manera es diluida con más solvente hasta las concentraciones inferiores deseadas.

10. 2.5 ml. de la solución del compuesto activo son pipeteadas en un platillo de Petri. En el fondo del platillo de Petri hay un papel de filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. El platillo de Petri se mantiene descubierto hasta que el solvente se ha evaporado por completo.

15. La cantidad del compuesto activo por metro cuadrado de papel de filtro varía con la concentración de la solución del compuesto activo que se use. Luego se colocan aproximadamente 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y éste se cubre con una tapa de vidrio.

20. La condición de los animales de ensayo es observada continuamente. Se determina el tiempo necesario para lograr el 100% de muertes.

25. Los animales de ensayo, los compuestos activos, las concentraciones de los compuestos activos y los periodos de tiempo a los cuales se nota un efecto del 100% de muertes pueden verse en la siguiente Tabla D:

374740



TABLA D

(Ensayo de TL₁₀₀ para Dípteros)

Compuestos Activos (constitución)	Concentración de Compuesto Activo en %.	TL ₁₀₀	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-O-C=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(5)	0.2 0.02 0.002 0.0002 8 ^h = 70%	7' 15' 45' 70%
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-OC=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $	(6)	0.2 0.02 0.002 0.0002 8 ^h = 30%	5' 15' 6 ^h 30%
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-O-C=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} $	(7)	0.2 0.02 0.002 0.0002 6 ^h = 70%	5' 35' 160' 70%
$ \begin{array}{c} i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-O-C=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(8)	0.2 0.02 0.002 6 ^h = 95%	15' 30' 95%
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-O-C=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} $	(10)	0.2 0.02 0.002 8 ^h = 50%	35' 140' 50%
$ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{P-O-C=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(9)	0.2 0.02 0.002 0.0002 6 ^h = 50%	5' 40' 6 ^h 50%



Tabla D (continuación)

(Ensayo de TL₁₀₀ para Dípteros)

5.	Compuestos activos (constitución)		Concentración de Compuesto Activo en %	TL ₁₀₀
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-O-CH=CH}_2 \end{array}$ (12) (conocido)		0.2	8 ^h
	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-CH=CH}_2$ (13) (conocido)		0.2 0.02	8 ^h = 90' 30 %

EJEMPLO E

Ensayo de TL₁₀₀ para Dípteros

Animales de ensayo: *Aedes Aegypti*

Solvente: Acetona.

10. Dos partes por peso del compuesto activo son disueltas en 1,000 partes por volumen de solvente. La solución obtenida de esa manera es diluida con más solvente hasta las concentraciones inferiores deseadas.

15. 2.5 ml de la solución del compuesto activo son pipeteadas en un platillo de Petri. En el fondo del platillo de Petri hay un papel de filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. El platillo de Petri se mantiene descubierto hasta que el solvente se ha evaporado por completo. La cantidad del compuesto activo por metro cuadrado de pa-

374710

19 DIC. 1969

EJEMPLO F

Ensayo DL₁₀₀

Animales de Ensayo: *Sitophilus granarius*

Solvente: Acetona

5. 2 partes por peso del compuesto activo son disueltas en 1,000 partes por volumen de solvente. La solución obtenida de esa manera es diluida con más solvente hasta las concentraciones inferiores deseadas.
- 2.5 ml. de la solución del compuesto activo son
10. pipeteadas en un platillo de Petri. En el fondo del platillo de Petri hay un papel de filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. El platillo de Petri se mantiene descubierto hasta que el solvente se ha evaporado por completo. La cantidad del compuesto activo por metro cuadrado de papel filtro varía con la concentración de la solución del
15. compuesto activo que se use. Luego se colocan aproximadamente 25 animales de ensayo en el platillo de Petro y éste se cubre con una tapa de vidrio.
- La condición de los animales de ensayo es observada después de 1 y 3 días después de comenzados los experimentos. Las muertes son determinadas como un porcentaje.
20. Los compuestos activos, las concentraciones de los mismos, los animales de ensayo y los resultados pueden verse en la siguiente Tabla F:

1957-1962

374710

TABLA F

(Ensayo DL₁₀₀)

Compuestos Activos (constitución)		Concentración de Compuesto Activo en %	Destrucción en %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(5)	0.2	100
		0.02	100
		0.002	80
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $	(6)	0.2	100
		0.02	100
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} $	(7)	0.2	100
		0.02	100
$ \begin{array}{c} i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(8)	0.2	100
		0.02	100
		0.002	30
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} $	(10)	0.2	100
		0.02	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(9)	0.2	100
		0.02	100

374710



TABLA F (continuación)

(Ensayo DL₁₀₀)

5.	Compuestos Activos (constitución)		Concentración de compuesto activo en %	Destrucción en %
	O "			
	(CH ₃ O) ₂ P-O-CH=CH ₂ (conocido)	(12)	0.2	0
	O "			
	(C ₂ H ₅ O) ₂ P-O-CH=CH ₂ (conocido)	(13)	0.2	0

EJEMPLO G

Ensayo DL₁₀₀

Animales de ensayo: Blatta orientalis

Solvente: Acetona

10. 2 partes por peso del compuesto activo son disueltas en 1,000 partes por volumen de solvente. La solución obtenida de esa manera es diluida con más solvente hasta las concentraciones inferiores deseadas.

15. 2.5 ml. de la solución del compuesto activo son pipeteadas en un platillo de Petri. En el fondo del platillo de Petri hay un papel de filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. El platillo de Petri se mantiene descubierto hasta que el solvente se ha evaporado por completo. La cantidad del compuesto activo por metro cuadrado de pa-

374710

19 Dic 1969



pel filtro varía con la concentración de la solución del compuesto activo que se use. Luego se colocan aproximadamente 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y éste se cubre con una tapa de vidrio.

5. La condición de los animales de ensayo es observada después de 1 y 3 días después de comenzados los experimentos. Las muertes son determinadas como un porcentaje.

Los compuestos activos, las concentraciones de los mismos, los animales de ensayo y los resultados pueden verse en la siguiente Tabla G:

TABLA G
(Ensayo DL₁₀₀)

Compuesto Activo (constitución)		Concentración de Compuesto activo en %	Destrucción en %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	(5)	0.2	100
		0.02	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $	(6)	0.2	100
		0.02	100
		0.002	100
		0.0002	30
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad / \\ n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} $	(7)	0.2	100
		0.02	30

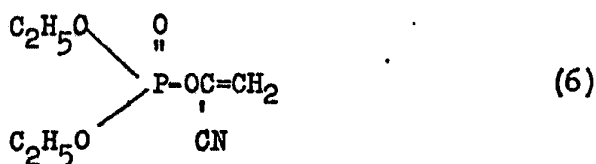


- cianhidrina de monocloroacetaldehído y 300 cc. de tolueno se le añade gota a gota, a una temperatura interna de 10°C. con agitación y enfriamiento externo, una solución de 62.0 g. (0.6 mol) de trietilamina en 60 cc. de tolueno. Después de completar la adición, la mezcla se deja reaccionando durante otras 2 horas a una temperatura de 20 a 30°C. El precipitado similar a sal que se separa es removido mediante filtración y el filtrado es lavado, usando un poco de agua y una solución de bicarbonato de sodio, hasta que se obtenga una reacción neutra. Después de secar sobre sulfato de sodio se destila el solvente bajo presión reducida y, mediante destilación del residuo, se obtienen 35.0 g. (66% de lo teórico) del éster de ácido O,O-dimetil-O-(1-cianovinil)-fosfórico, en la forma de un líquido incoloro con p.e. de 88°C./2 mm. y un índice de refracción $n_D^{22} = 1.4259$.

Análisis:

	<u>P</u>	<u>N</u>
Calculado para un peso molecular de 177.11:	17.49%;	7.91%;
Encontrado:	17.34%;	7.84%.

EJEMPLO 2



20. Bajo las mismas condiciones descritas en el Ejemplo anterior, se disuelven 62.0 g. de trietilamina en 60

374710

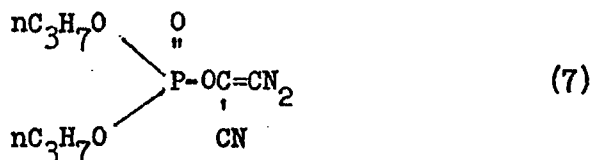


5. cc. de tolueno y se añaden gota a gota a una solución de 52.0 g. (0.3 mol) del cloruro de diéster de ácido 0,0-dietil fosfórico, 31.7 g. (0.3 mol) de cianohidrina de monocloroacetaldehído y 300 CC. de tolueno. Después de reaccionar durante 2 horas la mezcla es elaborada según se describió arriba. Mediante destilación a presión reducida se obtienen 39.4 g. (64% del valor teórico) del éster de ácido 0,0-dietil-0-(1-cianovinil)-fosfórico en forma de un líquido incoloro de p.e. de 84°C./0.4 mm Hg. y un índice de refracción $n_D^{22} = 1.4249$.
- 10.

Análisis

	<u>P</u>	<u>N</u>
Calculado para un peso molecular de 205.17:	15.10%	6.83%
Encontrado:	15.00%	6.72%.

EJEMPLO 3



15. Si 60.2 g. (0.3 mol) de cloruro de diéster de ácido 0,0-di-n-propilfosfórico se hacen reaccionar, de la misma manera descrita en el Ejemplo 1, con 31.7 g. (0.3 mol) de cianohidrina de monocloroacetaldehído y 62.0 g. (0.6 mol) de trietilamina, se obtiene, después de procesar la mezcla,
20. 50.8 g. (72.6% del valor teórico) de éster de ácido 0,0-di-

374710

1904

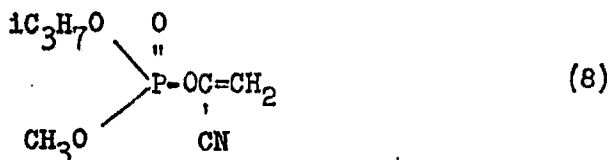


n-propil-O-(1-cianovinil)-fosfórico en la forma de un líquido casi incoloro con p.e. de 75°C./0.1 mm. Hg. y un índice de refracción $n_D^{25} = 1.4279$.

Análisis:

	P	N
5. Calculado para un peso molecular de 233.22:	13.29%;	6.01%;
Encontrado:	13.74%;	5.91%.

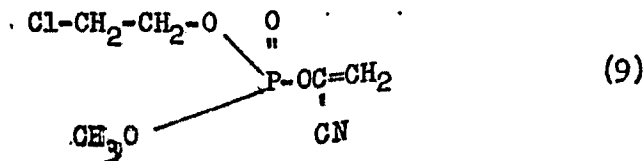
De manera análoga al Ejemplo 1, cuando se usan los cloruros de diéster de ácido fosfórico adecuados se obtienen los siguientes éter de ácido 1-cianovinilfosfórico



10. Rendimiento: 51% del teórico;
 líquido incoloro d p.e. 90°C./0.01 mm Hg;
 índice de refracción: $n_D^{25} = 1.4224$;

Análisis:

	P	N
Calculado para un peso molecular de 205.16;	15.10%;	6.83%;
15. Encontrado:	15.10%;	6.69%.



Rendimiento: 56% del teórico;



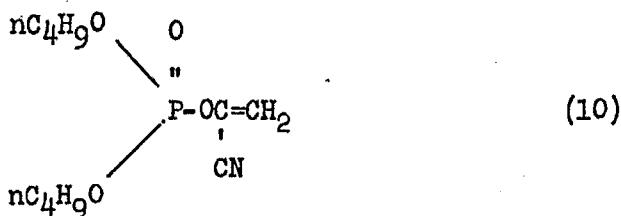
líquido incoloro de p.e. de 98°C./0.01 mm Hg.;

índice de refracción: $n_D^{20} = 1.4525$.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 225.59:

5.	P	Cl	N
	13.73%;	15.72%;	6.21%;
Encontrado:	13.69%;	15.69%;	6.21%.



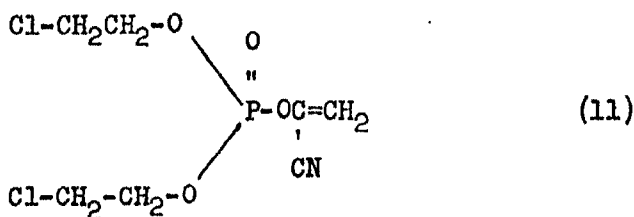
Rendimiento: 78% del valor teórico;

líquido casi incoloro de p.e. 96°C./0.01 mm Hg.;

10. índice de refracción $n_D^{25} = 1.4319$

Análisis:

	P	N
Calculado para un peso molecular de 261.27:	11.86%;	5.36%;
Encontrado:	12.25%;	5.39%.



Rendimiento: 68% del teórico;

15. líquido casi incoloro de p.e. de 143°C./0.01 mm Hg.;

374710



índice de refracción $n_D^{27} = 1.4680$.

Análisis:

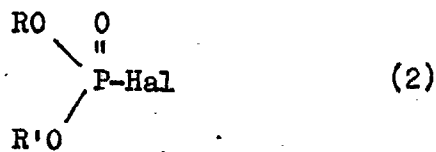
Calculado para un peso molecular de 274.06 :

	P	Cl	N
5.	11.30 %;	25.88 %;	5.11 %
Encontrado :	11.45 %;	26.57 %;	5.09 %

N O T A

- 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 se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 18 15 939.2 de 20 de diciembre de 1.968 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 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO 1-CIANOVINILFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 1-cianovinilfosfórico, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un haluro de diéster de ácido O,O-dialquilfosfórico de la fórmula



25. en la cual R y R' tienen el significado anteriormente indicado

374710¹⁹



-34 -

y Hal representa un átomo de halógeno, con una cianohidrina de monocloroacetaldehído en presencia de un agente ligador de ácido.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente ligador de ácido es una amina terciaria.

10. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la amina es trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina o piridina.

15. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía entre -10º y +40ºC.

6ª - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 0º y 20ºC.

20. 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de amina terciaria: haluro de diéster: cianohidrina de monocloroacetaldehído es 2:1:1.

25. 8ª - Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido l-cianovinilfosfórico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Madrid, 19 DIC. 1959

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MORA
D. p. Firmado: F. Hernández Ruiz