

P.- 44.252
U.S. Ser. 810.383

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
PATENTES Y MARCAS - EBOJOS
INCIDENCIAS
377885
Memoria descriptiva

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION
CLASE C07 A01
SUBCLASE 1 N

11 APR 1952
RECEIVED

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 100 West 10th Street, Wilmington, Delaware,
con oficina en 200 Bush Street, San Francisco,
California, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION INSECTICIDA"

(Clase Internacional C07f A01n)



CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención está dirigida a O-alcohol-S-hi
drocarbil alifático-N-acilfosforoamidotioatos y S-alcohol-
S-hidrocarbil alifático-N-acilfosforoamidoditioatos, y a
5 su empleo como insecticidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La Patente de EE.UU. Núm. 3.309.266 enseña
que los O-alcohol-S-alcoholfosforoamidotioatos son insecc-
ticidas. Los fosforoamidotioatos de esta patente exhiben
10 actividad, tanto por contacto como referente a todo el
cuerpo, contra una diversidad de insectos.

Como muchos de los insecticidas de fosfatos,
los fosforoamidotioatos de la Patente de EE.UU. Número.
3.309.266 son tóxicos para los mamíferos a dosis modera-
15 damente bajas. Por ejemplo, la toxicidad oral definida
por la dosis letal al 50% de O-metil-S-metil fosforoamido
tioato establecida por ensayos sobre animales de laborato
rio es aproximadamente de 15 mg/kg. Esta toxicidad reduce
sustancialmente el potencial comercial de los fosforoami-
20 dotioatos de la Patente de EE.UU. 3.309.266. Puede inclu-
so hacer prohibitivo su empleo en ciertos ambientes.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se ha encontra
do generalmente que los N-acil derivados de O-alcohol-S-
25 hidrocarbil alifático-fosforoamidotioatos y S-alcohol-S-

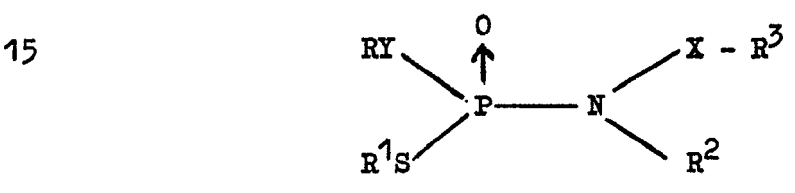
18.3.70.

24 MAR 1970



5 hidrocárbil alifático-fosforoamidotioatos combinan un alto grado de actividad insecticida con una toxicidad relativamente baja frente a los mamíferos. Este descubrimiento es especialmente sorprendente por el hecho de que las modificaciones estructurales que reducen la toxicidad frente a los mamíferos normalmente hacen también proporcionalmente menor la actividad insecticida. Esta combinación excepcional puede permitir que estos nuevos derivados acilados se utilicen para combatir los insectos en ambientes en los cuales no podrían utilizarse los correspondientes compuestos no-acilados.

10 Los fosforoamidotioatos de esta invención pueden representarse por la fórmula estructural:



donde:

20 R es alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono,
 R¹ es un radical hidrocárbil alifático de 1 a 3 átomos de carbono,
 R² es hidrógeno o alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono,
 25 X es carbonilo o sulfonilo,

18.3.70.

5 NOV.



Y es oxígeno o azufre, y

- (a) cuando X es carbonilo, R³ es hidrógeno, alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, halcalcohol de 1 a 18 átomos de carbono y 1 a 4 halógenos de número atómico 9 a 35 (flúor, cloro y bromo), alquenilo de 2 a 18 átomos de carbono, alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono, cicloalcohol de 3 a 8 átomos de carbono, un radical heterocíclico con 1 heteroátomo de oxígeno, azufre o nitrógeno y 4 a 5 átomos de carbono anulares y un total de 4 a 8 átomos de carbono, alcoxialcohol de 2 a 12 átomos de carbono, alcoholticalcohol de 2 a 12 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono, alcoholtio de 1 y 3 a 12 átomos de carbono, fenilo sustituido con 1 ó 2 radicales alcohol de 1 a 3 átomos de carbono, radicales alcoxi de 1 a 3 átomos de carbono, átomos de halógeno de número atómico 9 ó 35 o grupos nitro, estirilo, fenilalcohol en los que el alcohol tiene de 1 a 3 átomos de carbono, fenoxialcohol en los que el alcohol tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tiofenoxialcohol en los que el alcohol tiene de 1 a 3 átomos de carbono (así como fenilalcohol, fenoxialcohol y tiofenoxialcohol en los que el alcohol tiene de 1 a 3 átomos de carbono sustituidos en el resto aromático con átomos de halógeno de número atómico 9 a 35 o

- 4 - 377885

22.10.71



grupos nitro) o mononitroalcoholo de 1 a 3 átomos de carbono; y

(b) cuando X es sulfonilo, R^3 es alcoholo de 1 a 10 átomos de carbono, cicloalcoholo de 3 a 8 átomos de carbono, o fenilo.

5

R^1 puede ser alcoholo, alquenilo o alquinilo. Tales radicales hidrocarbíl alifáticos son metilo, etilo, propilo, alilo y propargilo. Si R^1 es un radical insaturado, normalmente tendrá un solo lugar de insaturación olefínico o acetilénico terminal. Los grupos propilo representados por R y R^1 pueden ser normales o iso-

10

R^2 puede ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo o ciclopropilo.

Los siguientes son ilustrativos de los radicales representados por R^3 cuando X es carbonilo: Alifáticos y cicloalifáticos: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, amilo, heptilo, 3-etilamilo, 2-metilhexilo, n-hexilo, n-octilo, 4-metilheptilo, n-nonilo, n-decilo, 5-etiloctilo, n-undecilo, n-dodecilo, 8-metildecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, clorometilo, diclorometilo, bromometilo, 2-cloroetilo, 1,2-dicloroetilo, 8,9-dicloropentadecilo, 2-bromo-2-cloroetilo, trifluorometilo, 3-cloropropilo, 2,4,6-triclorohexilo, 3,5-dibromoamilo, 7-cloroheptilo, 3-cloro-5,6-dibromooctilo, 2,2-difluoroetilo,

25

18.3.70.



- 11-bromododecilo, vinilo, propenilo, 3-butenilo, 2-buteni
lo, 4-pentenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 5-heptenilo,
3-heptenilo, 4-octenilo, 7-octenilo, 5-nonenilo, 4-noneni
lo, 7-nonenilo, 9-decenilo, 6-decenilo, 11-dodecenilo,
5 8-undecenilo, 8-pentadecenilo, 8-heptadecenilo, 5-heptade
cenilo, 10-heptadecenilo, 8,11-heptadecildienilo, 8,11,14-
heptadeciltrienilo, propargilo, 8-heptadecinilo, ciclopro
pilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohepti
lo, ciclooctilo, ciclododecilo, metoximetilo, butoximetilo,
10 metoxibutilo, etoxihexilo, hexoximetilo, metoxioctilo, oc
toxi etilo, metiltiom etilo, etiltiom etilo, metiltiopropilo,
etiltiohexilo, hexiltiohexilo, metoxi, propoxi, pentoxi,
decanoxi, dodecanoxi, metiltio, hexiltio, noniltio, dode
ciltio, nitrometilo, 2-nitroetilo y 3-nitropropilo.
- 15 Aromáticos: 3,5-xililo, p-tolilo, cumilo, 2,4-dietilfenilo,
2-cloro-4-metil-fenilo, p-fluorofenilo, m-fluorofenilo,
p-bromofenilo, 2-fluoro-4-clorofenilo, 3-metoxifenil-2-
cloro-4-propilfenilo, 4-etoxifenilo, o-, m- y p-nitrofeni
lo, 2-cloro-5-nitrofenilo, bencilo, feniletilo, fenilpro
pilo, fenoximetilo, fenoxietilo, fenoxipropilo, tiofenoxi
20 metilo, tiofenoxietilo, tiofenoxipropilo, 2,4-dinitrofeni
lo, 3,5-dinitrofenilo.
- Heterocíclicos: 2-piridilo, 3-lutidilo, 2-pirolilo, 2-tie
nilo, 2-furfurilo, 2-furilvinilo, 3-tetrahidrofurfurilo.

25
18.3.70.

Incluidos entre los radicales representados



por R^3 cuando X es sulfonilo se encuentran: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, amilo, hexilo, heptilo, 3-metilhexilo, octilo, nonilo, decilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, ciclooctilo, y fenilo.

5 Fosforoamidotiocatos preferidos de esta invención son aquéllos en los que R y R^1 son metilo o etilo, más preferiblemente metilo, R^2 es hidrógeno y los radicales orgánicos representados por R^3 tienen individualmente un máximo de 10 átomos de carbono. Son particularmente
 10 preferidos aquéllos en los que R y R^1 son metilo, R^2 es hidrógeno, X es carbonilo, Y es oxígeno, y R^3 es alcoholilo, más preferiblemente alcoholilo de cadena recta, de 1 a 10 átomos de carbono.

Compuestos representativos de la fórmula anterior son: O-metil-S-metil-N-formilfosforoamidotiocato,
 15 O-metil-S-metil-N-acetilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-metil-N-acetilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-propionilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-butirilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-isobutirilfosforoamidotiocato,
 20 O-metil-S-metil-N-pentanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-hexanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-heptanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-metil-N-octanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-decanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-dodecanoilfosforoamidotiocato, O-metil-S-metil-N-cloroacetilfosforoamidotiocato,
 25

18.3.70.

2.



to, O-metil-S-metil-N-bromoacetilfosforoamidotioato, O-me
til-S-metil-N-3-clorobutirilfosforoamidotioato, O-metil-
S-metil-N-3-bromopropionilfosforoamidotioato, O-metil-S-
metil-N-3,3-dicloropropionilfosforoamidotioato, O-metil-
5 S-metil-N-metil-N-dicloroacetilfosforoamidotioato, O-me-
til-S-metil-N-trifluoroacetilfosforoamidotioato, O-metil-
S-metil-N-2,3,4-tricloropentanoilfosforoamidotioato, O-me
til-S-metil-N-3,4-diclorobutirilfosforoamidotioato, O-me
til-S-metil-N-3,3-difluoropropionilfosforoamidotioato,
10 O-metil-S-metil-N-fluoroacetilfosforoamidotioato, O-metil
-S-metil-N-7-bromheptanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-
metil-N-metil-N-6,6-dibromohexanoilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-2,4-dicloro-6-bromohexanoilfosforoamido
tioato, O-metil-S-metil-N-8-clorooctanoilfosforoamidotioa
15 to, O-metil-S-metil-N-2,6-dibromooctanoilfosforoamidotioa
to, O-metil-S-metil-N-12-clorododecancilfosforoamidotioa
to, O-metil-S-metil-acrililfosforoamidotioato, O-metil-S-
metil-N-3-butenoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-
isobutenoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-metil-N-
20 3-pentenoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-4-pente
noilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-6-heptenoilfos-
foroamidotioato, O-metil-S-metil-N-7-octenoilfosforoamido
tioato, O-metil-S-metil-N-11-dodecenoilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-ciclopropanoilfosforoamidotioato, O-me
25 til-S-metil-N-metil-N-ciclohexanoilfosforoamidotioato,

18.3.70.



O-metil-S-metil-N-ciclohexanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-ciclooctanoilfosforoamidotioato.

5 O-metil-S-metil-N-3-piridilcarbonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-lutidilcarbonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-3-pirolilcarbonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-tienilcarbonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-furoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-furilacriloilfosforoamidotioato.

10 O-metil-S-metil-N-2-metoxiacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-pentoxiacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-3-metoxipropionilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-4-etoxibutirilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-hexoxiacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-4-propoxibutirilfosforoamidotioato, 15 O-metil-S-metil-N-5-pentoxipentanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-8-metoxioctanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-10-metoxiundecanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-8-butoxioctanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-metil-2-tioacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-hexil-2-tioacetilfosforoamidotioato, 20 O-metil-S-metil-N-3-butiltiopropionilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-5-metil-tiopentanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-6-metil-tiooctanoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-11-metil-tioundecanoilfosforoamidotioato.

25 O-metil-S-metil-N-metoxicarbonilfosforoamidotioato.
18.3.70.



tiato, O-metil-S-metil-N-isopropoxycarbonilfosforoamido-
tiato, O-metil-S-metil-N-pentanoxycarbonilfosforoamido-
tiato, O-metil-S-metil-N-hexanoxycarbonilfosforoamido-
tiato, O-metil-S-metil-N-octanoxycarbonilfosforoamidotioa
5 to, O-metil-S-metil-N-dodecanoxycarbonilfosforoamidotioa-
to, O-metil-S-metil-N-metiltiocarbonilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-propiltiocarbonilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-hexiltiocarbonilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-octiltiocarbonilfosforoamidotioato,
10 O-metil-S-metil-N-dodeciltiocarbonilfosforoamidotioato.
O-metil-S-metil-N-benzoilfosforoamidotioato,
O-metil-S-metil-N-4-toluoilfosforoamidotioato, O-metil-S-
metil-N-3,5-dimetilbenzoilfosforoamidotioato, O-metil-S-
metil-N-4-isopropilbenzoilfosforoamidotioato, O-metil-S-
15 metil-N-4-clorobenzoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-
-N-2,4-diclorobenzoilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-
N-2-fenilacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-3-fe-
nilpropionilfosforoamidotioato, O-metil-N-3-fluorobenzoil-
fosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-2-fenoxiacetilfosfo-
20 roamidotioato, O-metil-S-metil-N-3-fenoxipropionilfosfo-
roamidotioato, O-metil-S-metil-2-feniltioacetilfosforoami-
dotioato, O-metil-S-metil-N-3-nitropropionilfosforoamido-
tiato, O-metil-S-metil-N-2-feniltiopropionilfosforoamido-
tiato, O-metil-S-metil-N-4-nitrobutinilfosforoamidotioa-
25 to, O-metil-S-metil-N-2,4-dinitrobenzoilfosforoamidotioa-
18.3.70.



to.

O-etil-S-metil-N-acetilfosforoamidotioato,
O-isopropil-S-metil-N-acetilfosforoamidotioato, O-etil-S-
metil-N-2-cloro-4-bromobutirilfosforoamidotioato, O-pro-
5 pil-S-metil-N-isopropionilfosforoamidotioato, O-metil-S-
etil-N-acetilfosforoamidotioato, O-metil-S-etil-N-diclo-
roacetilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-4-bromobuti-
rilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-formilfosforoamido
tioato, O-etil-S-etil-N-acetilfosforoamidotioato, O-etil-
10 S-etil-N-3-cloropropionilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-
-N-3,4-dibromobutirilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-
hexanoilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-decanoilfosfo-
roamidotioato, O-etil-S-etil-N-dodecanoilfosforoamidotioa
to, O-etil-S-etil-N-trifluoroacetilfosforoamidotioato, O-etil
15 -S-etil-N-acrilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-5-hex-
nilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-8-nonenoilfosforo-
amidotioato, O-etil-S-etil-N-11-dodecenoilfosforoamidotioa-
to, O-etil-S-etil-N-ciclopropanoilfosforoamidotioato, O-etil-
S-etil-N-ciclohexanoilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-
20 -N-ciclooctanoilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-2-piri-
dilcarbonilfosforoamidotioato, O-etil-N-3-tienoilfosforo-
amidotioato, O-etil-S-etil-N-3-tetrahidrofurfurilcarbonil-
fosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-2-metoxiacetilfosfo-
roamidotioato, O-etil-S-etil-N-3-butoxipropionilfosfo-
25 midotioato, O-etil-S-etil-N-10-metoxidecanoilfosforoamido
18.3.70.



tiato, O-etil-S-etil-N-2-metiltioacetilfosforoamidotioa-
to, O-etil-S-etil-N-4-metiltiobutirilfosforoamidotioato,
O-etil-S-etil-N-7-metiltioheptanoilfosforoamidotioato,
O-etil-S-etil-N-2-octiltioacetilfosforoamidotioato, O-etil-
5 -S-etil-N-6-hexiltiohexanoilfosforoamidotioato, O-etil-S-
etil-N-metoxicarbonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-
metoxicarbonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-pentoxi
carbonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-dodecoxicarbo
nilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-metiltiocarbonil-
10 fosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-hexiltiocarbonilfosfo
roamidotioato, O-etil-S-etil-N-dodeciltiocarbonilfosfoga
midotioato, O-etil-S-etil-N-benzoilfosforoamidotioato,
O-etil-S-etil-N-2-metil-4-clorobenzoilfosforoamidotioato,
O-etil-S-etil-N-4-propilbenzoilfosforoamidotioato, O-etil-
15 -S-etil-N-2,4-dinitrobenzoilfosforoamidotioato, O-etil-S-
etil-N-4-clorobenzoilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-
3-fenilpropionilfosforoamidotioato, O-propil-S-etil-N-ace
tilfosforoamidotioato, O-isopropil-S-etil-N-acetilfosfo
roamidotioato, O-propil-S-etil-N-butirilfosforoamidotioa-
to, O-metil-S-propil-N-acetilfosforoamidotioato, O-metil-
20 -S-isopropil-N-dibromoacetilfosforoamidotioato, O-metil-
-S-propil-N-4-clorobutirilfosforoamidotioato, O-etil-S-
propil-N-2,3-dicloropropionilfosforoamidotioato, O-etil-
-S-isopropil-N-acetilfosforoamidotioato.

25
18.3.70.

O-propil-S-propil-N-formilfosforoamidotioato,



O-propil-S-propil-N-acetilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-butirilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-3-clorobutirilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-2,3-dibromopropionilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-5
dicloroacetilfosforoamidotioato, O-isopropil-S-propil-N-acetilfosforoamidotioato, O-etil-S-alil-N-2,3-dibromopropionilfosforoamidotioato, O-etil-S-alil-N-cloroacetilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-acetil-fosforoamidotioa
to, O-metil-S-alil-N-butirilfosforoamidotioato, O-isopro-10
pil-S-alil-N-acetilfosforoamidotioato, O-etil-S-propargil-N-propionilfosforoamidotioato, y O-propil-S-propargil-N-2-clorobutirilfosforoamidotioato.

O-metil-S-metil-N-metanosulfonilfosforoamido-
tiaoato, O-metil-S-metil-N-propanosulfonilfosforoamidotioa
to, O-metil-S-metil-N-hexanosulfonilfosforoamidotioato, 15
O-metil-S-metil-N-octanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-dodecanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-metil-N-bencenosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-me
til-N-ciclohexanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-me
til-N-ciclopropanosulfonilfosforoamidotioato, O-etil-S-20
etil-N-metanosulfonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-hexanosulfonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-dodeca
nosulfonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-ciclooctano
sulfonilfosforoamidotioato, O-etil-S-etil-N-bencenosulfo-
nilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-metanosulfonil
25
18.3.70.

24 MAR 1970



fosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-hexanosulfonilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-dodecanosulfonilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-ciclooctanosulfonilfosforoamidotioato, O-propil-S-propil-N-bencenosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-metanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-hexanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-dodecanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-ciclooctanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-alil-N-bencenosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-propargil-N-hexanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-propargil-N-dodecanosulfonilfosforoamidotioato, O-metil-S-propargil-N-ciclooctanosulfonilfosforoamidotioato, y O-metil-S-propargil-N-bencenosulfonilfosforoamidotioato.

Otros compuestos representativos de la fórmula anterior son: S,S-dimetil-N-formilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-acetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-metil-N-acetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-propionilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-butililfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-isobutililfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-pentanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-hexanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-heptanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-octanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-decanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-dodecanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-

25
18.3.70.



-N-cloroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-bromoacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3-clorobutirilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3-bromopropionilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3,3-dicloropropionilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-metil-N-dicloroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-trifluoroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-trifluoroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-trifluoroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2,3,4-tricloropentanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3,4-diclorobutirilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3,3-difluoropropionilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-fluoroacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-7-bromheptanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-metil-N-6,6-dibromohexanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2,4-dicloro-6-bromohexanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-8-clorooctanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2,6-dibromooctanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-12-clorododecanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-acrililfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3-butenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-isobutenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-metil-N-3-pentenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-4-pentenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-6-heptenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-7-octenoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-11-dodecanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-ciclopropa-

5
10
15
20
25

18.3.70.



noilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-metil-N-ciclohexa
noilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-ciclohexanoilfos-
foroamidoditioato, S,S-dimetil-N-ciclooctanoilfosforoami-
doditioato.

5 S,S-dimetil-N-3-piridilcarbonilfosforoamidodi-
tuoato, S,S-dimetil-N-2-lutidilcarbonilfosforoamidoditioa
to, S,S-dimetil-N-3-pirolilcarbonilfosforoamidoditioato,
S,S-dimetil-N-2-tienilcarbonilfosforoamidoditioato, S,S-
dimetil-N-2-furoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2-
10 furilacriloilfosforoamidoditioato.

S,S-dimetil-N-2-metoxiacetilfosforoamidodi-
tuoato, S,S-dimetil-N-2-pentoxiacetilfosforoamidoditioato,
S,S-dimetil-N-3-metoxipropionilfosforoamidoditioato, S,S-
dimetil-N-4-etoxibutirilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-
15 -N-2-hexoxiacetilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-4-pro-
poxibutirilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-5-pento-
xipentanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-8-metoxioc-
tanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-10-metoxiundeca-
noilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-8-butoxioc-
20 tanoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2-metiltioacetilfosfo-
roamidoditioato, S,S-dimetil-N-2-hexiltioacetilfosforoami-
doditioato, S,S-dimetil-N-3-butiltiopropionilfosforoamido-
ditioato, S,S-dimetil-N-5-metiltiopentanoilfosforoamidodi-
tuoato, S,S-dimetil-N-6-metiltiooctanoilfosforoamidodi-
25 tuoato, S,S-dimetil-N-11-metiltioundecanoilfosforoamidodi-
18.3.70.



tioato.

S,S-dimetil-N-metoxycarbonilfosforoamidoditioa
to, S,S-dimetil-N-isopropoxycarbonilfosforoamidoditioato,
S,S-dimetil-N-pentanoxycarbonilfosforoamidoditioato, S,S-
5 dimetil-N-hexanoxycarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dime-
til-N-octanoxycarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-
-N-dodecanoxycarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-
metiltiocarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-pro-
piltiocarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-hexil-
10 tiocarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-octiltiocar-
bonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-dodeciltiocarbo-
nilfosforoamidoditioato.

S,S-dimetil-N-benzoilfosforoamidoditioato,
S,S-dimetil-N-4-toluoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-
15 N-3,5-dimetilbenzoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-
4-isopropilbenzoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-4-
clorobenzoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2,4-diclo-
robenzoilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2-fenilace-
tilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3-fenilpropionil-
20 fosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-3-fluorobenzoilfosfo-
roamidoditioato, S,S-dimetil-N-2-fenoxiacetilfosforoamido-
ditioato, S,S-dimetil-N-3-fenoxipropionilfosforoamidodi-
tuoato, S,S-dimetil-2-feniltioacetilfosforoamidoditioato,
S,S-dimetil-N-3-nitropropionilfosforoamidoditioato, S,S-
25 dimetil-N-2-feniltiopropionilfosforoamidoditioato, S,S-di-

18.3.70

24 MAR 1977

metil-N-4-nitrobutinilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-2,4-dinitrobenzoilfosforoamidoditioato.

S-etil-S-metil-N-acetilfosforoamidoditioato, S-isopropil-S-metil-N-acetilfosforoamidoditioato, S-etil-S-metil-N-isopropionilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-formilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-3,4-dibromobutirilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-dodecanoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-acrilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-8-nonenoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-ciclohexanoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-3-tienoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-3-butoxi-propionilfosforoamidoditioato, S,S-etil-N-7-metiltioheptanoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-metoxicarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-dodecoxycarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-dodeciltiocarbonilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-4-propilbenzoilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-3-fenilpropionilfosforoamidoditioato, S-metil-S-propil-N-isobutirilfosforoamidoditioato, S-metil-S-propil-N-4-clorobutirilfosforoamidoditioato, S-etil-S-propil-N-2,3-dicloropropionilfosforoamidoditioato.

S,S-dipropil-N-formilfosforoamidoditioato, S,S-dipropil-N-2,3-dibromopropionilfosforoamidoditioato, S-isopropil-S-propil-N-acetilfosforoamidoditioato, S-metil-S-alil-N-acetilfosforoamidoditioato, S-etil-S-propargil-N-propionilfosforoamidoditioato.

18.3.70.



S,S-dimetil-N-metanosulfonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-octanosulfonilfosforoamidoditioato, S,S-dimetil-N-ciclohexanosulfonilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-hexanosulfonilfosforoamidoditioato, S,S-dietil-N-bencenosulfonilfosforoamidoditioato, S,S-dipropil-N-dodecanosulfonilfosforoamidoditioato, S-metil-S-alil-N-metanosulfonilfosforoamidoditioato, S-metil-S-alil-N-ciclooctanosulfonilfosforoamidoditioato, S-metil-S-propargil-N-hexanosulfonilfosforoamidoditioato y S-metil-S-propargil-N-bencenosulfonilfosforoamidoditioato.

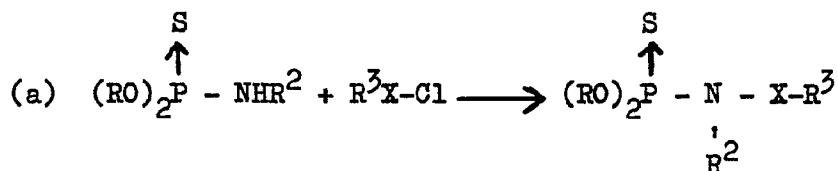
O-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-N-acilfosforoamidotioatos y S-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-N-acilfosforoamidotioatos de la fórmula anterior pueden prepararse por acilación (que incluye sulfonilación) de un O-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-fosforoamidotioato o S-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-fosforoamidoditioato adecuados. Esta técnica es especialmente aplicable a los N-alcanóil-compuestos en los que el grupo alcohol del radical alcanóilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Como se ha indicado anteriormente, los O-alcohol-S-alcohol-fosforoamidotioatos y su preparación se describen en la Patente de EE.UU. Núm. 3.309.266. Los O-alcohol-S-hidrocarbilo alifático insaturado-fosforoamidotioatos y su preparación se describen en la solicitud de patente, asimismo pendiente, Núm. de Serie 486.233, presentada el 9 de septiembre 18.3.70.



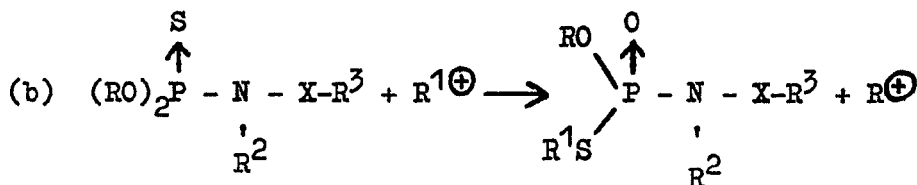
talización.

Los fosforoamidotioatos N-acilados de esta in
vención pueden prepararse también por acilación de un
 O,O-dialcohol-fosforoamidotioato apropiado y reacción
 5 subsiguiente del N-acil fosforoamidotioato resultante
 con un agente de alcoholación[■] para producir el O-alcohol-
 S-hidrocarbilo alifático-N-acilfosforoamidotioato. Este es
 esquema de reacción se representa (utilizando un cloruro de
 acilo como agente de acilación) por la siguiente ecuación:

10



15



20

Esta acilación puede llevarse a cabo por las mismas téc-
 nicas descritas arriba para la acilación de O-alcohol-S-
 hidrocarbilo alifático-fosforoamidotioatos. La reacción en
 tre el N-acilfosforoamidotioato y el agente de alcoholación
 puede efectuarse de acuerdo con los procedimientos

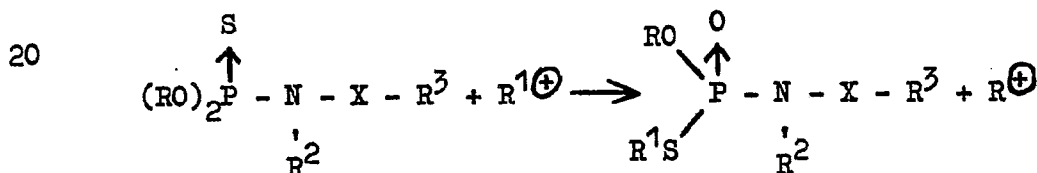
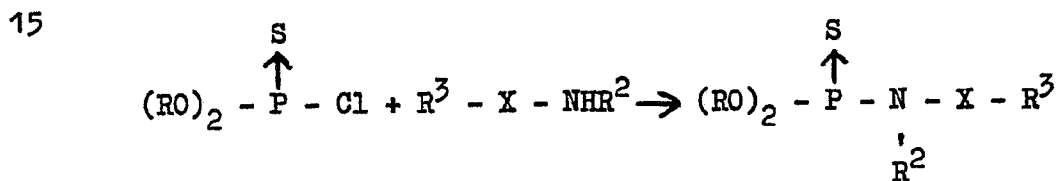
[■] El término "alcoholación" se emplea genéricamente, y
 tiene por objeto incluir agentes que se utilizan para in-
 corporar grupos alquenoilo y alquinoilo.

25
18.3.70.



descritos en la Patente de EE.UU. 3.309.266 para la reac-
 ción de O,O-dialcohol-fosforoamidotionato con un agente
 de alcoholación. En el caso de los compuestos preferidos
 de esta invención (esto es, cuando R y R¹ son metilo y
 5 R² es hidrógeno), el agente de alcoholación preferido es
 el sulfato de dimetilo.

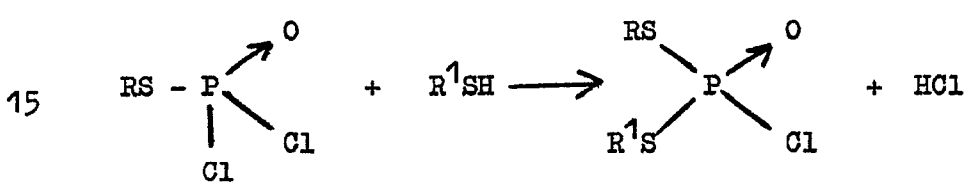
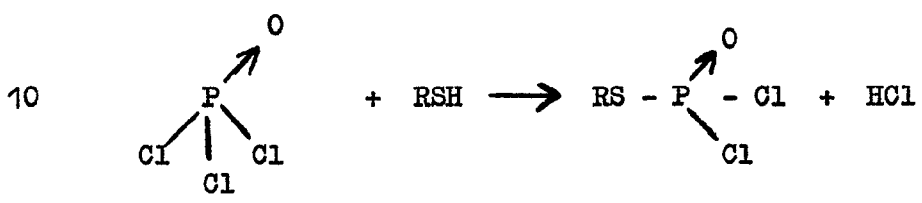
Si el agente de acilación, p.ej., R³-X-Cl, es
 débil, puede ser deseable preparar los compuestos de esta
 invención por amidación de un O,O-dialcohol-fosforotio-
 10 ridato para obtener O,O-dialcohol-N-acilfosforoamidotioa-
 to y reacción de dicho N-acilfosforoamidotioato con un
 agente de alcoholación como se ha descrito arriba. Este
 esquema de reacción se ilustra por la siguiente serie de
 ecuaciones:



El S-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-fosforoa-
 25 midotioato puede prepararse por la reacción de oxiclora-
 18.3.70.



ro de fósforo con un mercaptano seguida por la amidación del S-alcohol-S-hidrocarbilo alifático-fosforoamidoditioato resultante. La primera etapa de la síntesis implica la adición de 2 moles de un mercaptano a 1 mol de oxocloruro de fósforo (POCl₃) de acuerdo con las ecuaciones siguientes (si R y R¹ son iguales, puede llevarse a cabo una reacción única):



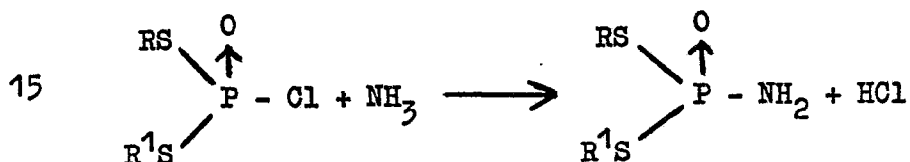
Las reacciones anteriores se llevan a cabo preferiblemente en presencia de una base débil, tal como las aminas orgánicas, por ejemplo piridina, dimetil anilina, trietil amina, etc. La base está presente preferiblemente en una cantidad al menos igual a los moles de mercaptano. Puede estar presente un disolvente orgánico inerte, tal como éter dietílico, tetrahydrofurano, dioxano, diclorometano, etc. Las temperaturas de reacción están

18.3.70.



comprendidas genéricamente en el campo de 0 a 150C, preferiblemente de 0 a 50C. El tiempo de reacción necesario para completar la adición del mercaptano al oxiclорuro de fósforo estará comprendido entre aproximadamente 1 y 10 horas. El producto de S-alcohol-S-hidrocarbíl alifático-fosforocloruroditioato puede purificarse por destilación, cristalización o cromatografía, si se desea.

La segunda etapa de la preparación, esto es, la amidación, se lleva a cabo por adición de amoníaco gaseoso a una solución del S-alcohol-S-hidrocarbíl alifático fosforocloruroditioato de acuerdo con la ecuación siguiente:



La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico inerte, tal como benceno, tolueno, xileno, etcétera, a temperaturas comprendidas en el campo de 10 a 750C, preferiblemente de 40 a 600C. La terminación de la reacción viene indicada por la cesación de la precipitación de cloruro amónico. A continuación de la reacción, el producto crudo puede aislarse por filtración y separarse luego del cloruro amónico por extracción se-

18.3.70.



lectiva con un disolvente, tal como acetona, metanol o ma
teriales orgánicos similares.

EJEMPLOS

5 Los ejemplos que siguen describen métodos que
pueden utilizarse para preparar los fosforoamidotioatos
de esta invención. Estos ejemplos no tienen la finalidad
de limitar la invención descrita en esta Memoria. Los por
centajes se expresan en peso, a no ser que se indique
otra cosa.

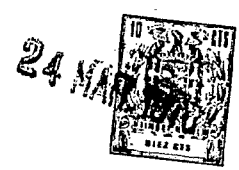
10 Ejemplo 1

14,1 g (0,1 moles) de O-metil-S-metilfosforoa
midotioato se disolvieron en 100 ml de benceno en un ma
traz. Se añadieron a esta solución 7,85 g (0,1 moles) de
cloruro de acetilo. Se llevó a reflujo esta mezcla --des
15 prendiéndose HCl en dichas condiciones--. La mezcla se
agitó después durante una noche a la temperatura ambien
te. Se decantó el líquido que sobrenadaba y se expulsó el
disolvente a 30-40°C y a 12 mm Hg. Quedó un aceite que se
solidificó al dejarlo en reposo. Se filtró este sólido y
20 se lavó con éter, obteniéndose 7 g de O-metil-S-metil-N-
acetilfosforoamidotioato impuro. Este producto fundía a
64-68°C, y tenía la siguiente composición:

	<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>
% P	16,93	18,28
% S	17,48	18,05

25
18.3.70.

377885



Ejemplo 2

Se disolvieron 176 g (1,25 moles) de O-metil-S-metil fosforoamidotionato en 300 ml de diclorometano y se cargaron en un matraz de 1 litro. Se añadieron 98 g (1,25 moles) de cloruro de acetilo disueltos en 100 ml de diclorometano. Se agitó la solución, se calentó a 33°C, se dejó a dicha temperatura durante 4 horas, y se añadieron luego 98 g (1,25 moles) adicionales de cloruro de acetilo. Se mantuvo la mezcla a la temperatura ambiente durante 18 horas y se añadió luego a 500 ml de agua de hielo. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con 4 porciones de 200 ml de diclorometano. Se combinaron los extractos con la fase orgánica separada y el disolvente se expulsó por calentamiento moderado bajo vacío, obteniéndose 50 g de producto. La fase acuosa, después de la extracción por cargas, se extrajo ulteriormente de manera continua durante 18 horas en un aparato de extracción líquido-líquido, utilizando 2 litros de diclorometano como material extractivo. La evaporación del diclorometano dio 110 g adicionales del producto, resultando un rendimiento total del 87%. Después de purificación, el producto, O-metil-S-metil-N-acetilfosforoamidotionato, dio la siguiente composición:

		<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>
	% N	7,65	7,28
25	% S	17,48	17,88

18.3.70.

377885

- 26 -



Ejemplo 3

Se mezclaron 6 g de O,O-dietil-N-acetilfosforoamidotioato con 10 ml de yoduro de etilo en un matraz. Se calentó a reflujo esta mezcla durante 30 horas. La mezcla de reacción resultante se sometió a arrastre con vapor de agua a 80°C y 30 mm Hg, dejando 4,5 g de un aceite que cristalizó al dejarlo en reposo. Este material, O-etil-S-etil-N-acetilfosforoamidotioato, tenía la siguiente composición:

	<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>
% P	14,68	14,02
% S	15,19	15,15

Ejemplo 4

Se disolvieron 30 g de O,O-dimetilfosforoamidotioato y 41 g de cloruro de n-decanoilo en 120 ml de cloruro de metileno y se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de tratamiento con agua para separar los sub-productos acídicos, se secó la solución sobre sulfato magnésico y se sometió a arrastre con vapor de agua para dar 60,4 g de O,O-dimetil-N-decanoil fosforoamidotioato (rendimiento del 96%).

20 g del O,O-dimetil-N-decanoil fosforoamidotioato anterior se mezclaron luego con 4 g de sulfato de dimetilo y se mantuvieron a 60°C durante 1 hora. Se recuperó por medios cromatográficos O-metil-S-metil-N-deca-

25
18.3.70.



noil fosforoamidotioato, dando un rendimiento de 9,5 g.

Este material tenía la siguiente composición:

	<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>	
5	% P	10,50	10,67
	% S	10,85	10,47

Ejemplo 5

Se preparó S,S-dimetil-N-acetilfosforoamido-
ditioato como sigue:

10 Se cargó una solución de 73,2 g (0,48 moles)
de oxiclورو de fósforo en 300 ml de éter dietílico seco
en un matraz de 1 litro a una temperatura de 0°C. Una so-
lución de 76,2 g (0,96 moles) de piridina y 49 g (1,0 mo-
les) de metil mercaptano en 400 ml de éter dietílico se
añadió lentamente al matraz que contenía el oxiclورو de
15 fósforo a lo largo de un período de tiempo de 2 horas,
manteniendo la temperatura entre 0°C y 5°C. Se agitó lue-
go la mezcla durante 6 horas adicionales a temperaturas
de 0 a 10°C. Después de 18 horas de reposo a 0°C, el pro-
ducto crudo de reacción se separó del residuo sólido, se
20 expulsó el disolvente por arrastre con vapor de agua, y
se purificó para dar 31,7 g de un S,S-dimetilfosforocloru-
roditioato líquido.

25 El S,S-dimetilfosforocloruroditioato anterior
se cargó luego, junto con 500 ml de tolueno, en un matraz
de 1 litro, y se añadió lentamente amoníaco gaseoso a una
18.3.70.



24 MAR 1970

temperatura de 50 a 55°C. Cuando la temperatura comenzó a descender, se detuvo la adición de amoníaco. Se mantuvo la reacción a 50°C durante media hora y se enfrió luego a la temperatura ambiente, filtrando seguidamente. El filtra

5 do se sometió a arrastre con vapor de agua para la expulsión del disolvente bajo vacío, y se purificó luego para dar 6,6 g de S,S-dimetilfosforoamidoditioato. El compuesto tenía un punto de fusión de 103-105°C, y la siguiente composición en N, S y P:

	<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>
% N	8,9	9,65
% S	41,0	38,1
% P	19,7	19,2

10 Se disolvió el S,S-dimetilfosforoamidoditioato en 250 ml de diclorometano y se cargó en un matraz de

15 500 ml. Se añadieron 39,3 g (0,5 moles) de cloruro de acetilo. Se calentó a reflujo la solución durante 2 horas y se guardó a la temperatura ambiente durante 18 horas. Se expulsaron por evaporación el diclorometano y el exceso de

20 cloruro de acetilo, y se disolvió el producto en 250 ml de diclorometano al que se habían añadido 250 ml de agua que contenía suficiente hidróxido cálcico para dar un pH de 7 después de mezclado a fondo. La fase orgánica se separó de la fase acuosa y el S,S-dimetil-N-acetilfosforoamidoditioato se recuperó de la fase orgánica en forma de un acei

25 18.3.70.

377885



te (3,7 g). Su composición fue como sigue:

	<u>Calculada</u>	<u>Encontrada</u>
% N	7,03	6,48
% S	32,1	31,05
5 % P	15,52	14,08

Utilizando los procedimientos generales de los Ejemplos 1 - 5, se prepararon otros fosforoamidotioatos de esta invención. Estos compuestos, así como sus composiciones, se tabulan a continuación en la Tabla I.

18.3.70.

- 30 -

377885

18.3.70.

TABLA I

Compuesto	p.f. °C.	Análisis Elementales		
		%P	Encontrado	Calculado
O-etil-S-metil-N-acetilfosforoamidotioato	67-75	15,35	15,70	16,95
O-etil-S-propargil-N-acetilfosforoamido-tioato	Aceite	14,05	13,81	15,58
O-metil-S-metil-N-ciclohexanocarbonilfosforoamidotioato	95-100	12,33	12,18	12,76
O-metil-S-metil-N-butirilfosforoamidotioato	Aceite	13,42	14,68	14,79
O-metil-S-metil-N-propionilfosforoamido-tioato	Aceite	14,62	15,65	16,22
O-metil-S-metil-N-isobutirilfosforoamido-tioato	Aceite	12,10	14,68	13,65
O-metil-S-metil-N-hexanoilfosforoamido-tioato	Aceite	12,48	12,95	11,88



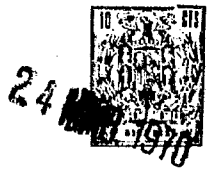
18.3.70.

TABLA I (Cont.)

Compuesto	p.f. °C.	Análisis Elementales			
		%P	%S	Encontrado	Calculado
O-metil-S-metil-N-ciclopropanocarbonilfosforoamidato	Aceite	13,75	14,8	14,82	15,3
O-metil-S-metil-N-pivaloilfosforoamidato	Aceite	11,90	13,76	13,68	14,25
O-metil-S-metil-N-decanoilfosforoamidato	Aceite	10,67	10,50	10,47	10,85
O-metil-S-metil-N-acriloilfosforoamidato	Aceite	15,99	15,85	18,20	16,42
O-metil-S-metil-N-dicloroacetilfosforoamidato	129-132	12,60	12,28	13,27	12,71
O-metil-S-metil-N-fenilacetilfosforoamidato	Aceite	12,48	11,95	12,85	12,35
O-metil-S-metil-N-cinnamoilfosforoamidato	Aceite	11,42	11,42	11,93	11,82
O-metil-S-metil-N-β,β-dimetilacriloilfosforoamidato	75-78	13,38	13,85	14,62	14,33
O-metil-S-metil-N-crotonilfosforoamidato	Aceite	-	-	13,82	15,32

377885

24





Muchos de los N-acilfosforoamidotoatos de esta invención son más selectivos en su actividad insecticida que sus análogos no-acilados. Así, un compuesto dado puede ser muy activo contra una especie de insecto y relativamente inactivo contra otra. Los compuestos preferidos de esta invención son especialmente efectivos contra cucarachas, moscas comunes, "loopers" de la col, áfidos, orugas del maíz, larvas de esciara y orugas de las mazorcas del maíz. Fosforoamidotoatos representativos de esta invención se ensayaron como sigue para ilustrar las propiedades insecticidas de este grupo de sustancias. Los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla II.

Procedimientos de Ensayo

"Looper" de la col (*Trichoplusia ni*): Una solución en acetona del producto tóxico propuesto que contenía una pequeña cantidad de emulsificante no-iónico se diluyó con agua a 250 ppm. Se sumergieron trozos de hojas de col en la solución del producto tóxico y se dejaron secar. Se infectaron luego los trozos con larvas de "looper" de la col. Se tomaron los recuentos de mortalidad al cabo de 24 horas.

Cucaracha Alemana (*Blattella germanica* L): Se puso una solución en acetona de 100 ppm de concentración del producto tóxico propuesto en un micropulverizador (atomizador). Se introdujo en un recipiente una mezcla to

25
18.3.70.



34

mada al azar de cucarachas macho y hembra anestesiadas, y se pulverizaron sobre ellas 55 mg de la solución acetónica arriba descrita. Se puso una tapadera sobre el recipiente. Se efectuó un recuento de mortalidad al cabo de 24 horas.

5

Moscas Comunes (*Musca domestica*): Se introdujo en una jeringuilla una solución en acetona de 250 ppm de concentración del producto tóxico propuesto. Se puso sobre cuadrados de cartón una mezcla al azar de moscas comunes macho y hembra resistentes al DDT, anestesiadas. Se aplicó directamente a cada mosca una dosis de 0,5 microgramos de la solución acetónica. Se introdujeron después las moscas en una caja de recuperación. Los recuentos de mortalidad se efectuaron al cabo de 24 horas.

10

Gorgojos de Dos Manchas ("Two-spotted Mites") (*Tetramuchus urticae*): Una solución en acetona del producto tóxico propuesto que contenía una pequeña cantidad de emulsificante no-iónico se diluyó con agua a 100 ppm. Se sumergieron en la solución del producto tóxico hojas de alubias pintas que estaban infestadas con gorgojos. Se efectuaron los recuentos de mortalidad al cabo de 24 horas.

15

20

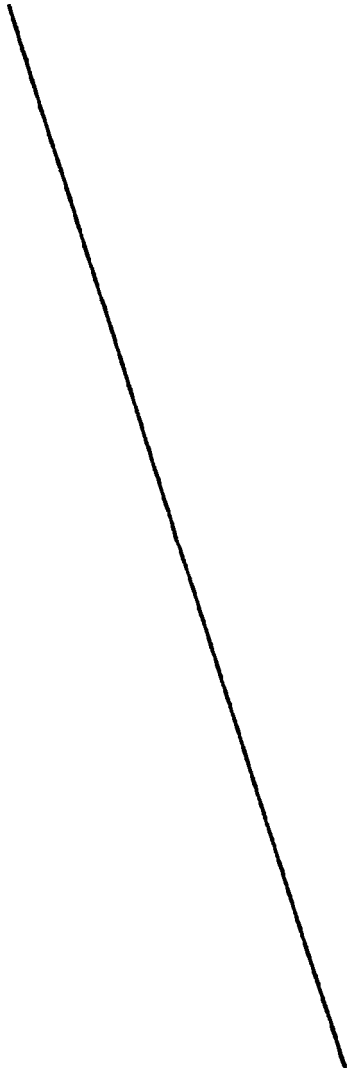
Afidos (*Aphis gossypii* Glover): Una solución en acetona del producto tóxico propuesto que contenía una pequeña cantidad de emulsificante no-iónico se diluyó con

25
18.3.70.

11-72



agua a 30 ppm. Se sumergieron en la solución tóxica hojas de pepino infestadas con los áfidos del algodón. Se hicieron recuentos de mortalidad al cabo de 24 horas.



18.3.70.

- 35 -

377885

TABLA II

Compuesto	% de Mortalidad					Afidios del Algodón
	"Looper" de la col	Cucarga cha	Mosca común	Gorgojos		
O-metil-S-metil-N-acetilfosforoamidotiato	100	100	100	-	-	-
O-etil-S-metil-N-acetilfosforoamidotiato	90	100	100	-	-	-
O-metil-S-metil-N-propionilfosforoamidotiato	90	100	100	100	100	100
O-metil-S-metil-N-butirilfosforoamidotiato	-	100	100	100	100	-
O,S-dimetil-N-isobutirilfosforoamidotiato	-	-	100	85	-	-
O,S-dimetil-N-hexanoilfosforoamidotiato	100	100	100	99	85	85
O,S-dimetil-N-ciclopropanocarbonilfosforoamidotiato	-	-	100	99	-	-
O,S-dimetil-N-pivaloilfosforoamidotiato	-	-	-	-	90	90
O,S-dimetil-N-decanoilfosforoamidotiato	100	100	100	100	100	100
O,S-dimetil-N-acriloilfosforoamidotiato	98	100	100	99	85	85
O,S-dimetil-N-dicloroacetilfosforoamidotiato	-	-	100	100	95	95
S,S-dimetil-N-acetilfosforoamidotiato	-	-	100	97	98	98

■ Concentración de 100 ppm

■ Concentración de 500 ppm





El O-etil-S-propargil-N-acetilfosforoamido-
tioato produjo una mortalidad del 93% en ensayos sobre
moscas comunes a una concentración de 125 ppm, utilizando
el método arriba descrito.

5 En ensayos realizados en campo, el O-metil-S-
metil-N-acetilfosforoamidotioato exhibió una actividad ex
celente contra los siguientes insectos:

	<u>Insecto</u>	<u>Cultivo</u>
	Afido del guisante	alfalfa
10	Larva de esciara rayada amarilla del oeste	alfalfa
	Larva de esciara de la remolacha	alfalfa
	Lygus hesperus	alfalfa
	Pulgón de nieve de los cítricos	cítricos (toronja)
15	Larvas de dorso diamantino	col rizada
	Oruga del maíz ("Bollworm")	algodón
	Larva de esciara de la remolacha	algodón
	Afido verde del melocotón	patatas
	Larva de esciara de la remolacha	sorgo
	Larva de esciara de la remolacha	soja
20	Oruga de las mazorcas del maíz	maíz

Como se ha indicado anteriormente, las pro-
piedades toxicológicas de los compuestos de esta inven-
ción son inesperadamente mejores que las de los compues-
tos no-acilados correspondientes. Esta característica pue
de ilustrarse por comparación del índice de toxicidad de
25
18.3.70.

24 MAR 1970

un compuesto representativo de esta invención con el de su correspondiente análogo no-acilado. El índice de toxicidad es una medida de la seguridad de un compuesto con relación a su actividad insecticida. Se define aquí como:

5

$$\frac{\text{Dosis letal al 90\% en insectos (ppm)}}{\text{Dosis letal al 50\% en ratas-vía oral (mg/kg)}}$$

10

"Dosis letal al 90% en insectos" es la dosis mínima que producirá un 90% de mortalidad en el insecto ensayado. Se determina ensayando los productos tóxicos a diversas concentraciones por los métodos arriba descritos y representando gráficamente los resultados. "Dosis letal al 50% en ratas-vía oral" es la dosis mínima capaz de matar al 50% de los roedores ensayados en ensayos de aplicación por vía oral normalizados. Los índices de toxicidad de

15 O-metil-S-metil-N-acetilfosforoamidotioato y de su análogo no-acilado O-metil-S-metilfosforoamidotioato, determinados como se ha indicado arriba, se presentan en la Tabla III a continuación. Se presentan asimismo los índices de toxicidad de otros O-metil-S-metil-N-acilfosforoamidotioatos.

20

18.3.70.

377885



24 MAR 1970

TABLA III

	DL ₅₀ Ratas Oral (mg/kg)	DL ₉₀ "Looper" de la col (ppm)	DL ₉₀ Cucara- chas Ale manas (ppm)	DL ₉₀ Moscas (ppm)	DL ₉₀ Gorgo- jos (ppm)	DL ₉₀ Aridos del Al- godón (ppm)	Indice de Toxicidad X 10 ²						
							"Looper" de la Col	Cucarachas Alemanas	Moscas	Gorgojos	Aridos		
O-metil-S-metil-N-acetilfosfoa- midotioato	700	100	20,5	21,5			14,3	2,9	3,1				
O-metil-S-metil-N-propionil fos- foroamidotioato	>1000	180	85	27			<18	<8,5	<2,7				
O-metil-S-metil-N-butirilfosfo- roamidotioato	125			24,5					19,6				
O-metil-S-metil-N-isobutiril fos- foroamidotioato	>500				14,5	5,4				<2,9	<1,1		
O-metil-S-metilfosforoamido- tioato	16	92	15,2	~10	9,5	7,5	575	95	62,5	59,3	47		

• DL₅₀ = Dosis letal al 50%

•• DL₉₀ = Dosis letal al 90%

377885

TABLA III

	DL ₅₀ [•] Ratas Oral (mg/kg)	DL ₉₀ ^{••} "Looper" de la col (ppm)	DL ₉₀ ^{••} Cucara- chas Ale manas (ppm)	DL ₉₀ ^{••} Moscas (ppm)	DL ₉₀ ^{••} Gorgo- jos (ppm)
O-metil-S-metil-N-acetilfosforoa- midotioato	700	100	20,5	21,5	
O-metil-S-metil-N-propionil fos- foroamidotioato	>1000	180	85	27	
O-metil-S-metil-N-butirilfosfo- roamidotioato	125			24,5	
O-metil-S-metil-N-isobutiril fos- foroamidotioato	>500				14,5
O-metil-S-metilfosforoamido- tioato	16	92	15,2	~10	9,5

- DL₅₀ = Dosis letal al 50%
- DL₉₀ = Dosis letal al 90%

24 MAR 1971



DL ₉₀ Mošcas (ppm)	DL ₉₀ Gorgojos (ppm)	DL ₉₀ Afidos del Algodón (ppm)	Indice de Toxicidad X 10 ²				
			"Looper" de la Col	Cucarachas Alemanas	Moscas	Gorgojos	Afidos
21,5			14,3	2,9	3,1		
27			<18	<8,5	<2,7		
24,5					19,6		
	14,5	5,4				<2,9	<1,1
~10	9,5	7,5	575	95	62,5	59,3	47

377885



Además de las formulaciones y técnicas de aplicación específicas arriba descritas, uno o más de los N-acilfosforoamidotoatos de esta invención pueden aplicarse en otras formulaciones líquidas o sólidas a los insectos, a su medio ambiente o a los huéspedes susceptibles de ser atacados por los insectos. Por ejemplo, pueden pulverizarse o aplicarse de algún otro modo directamente a las plantas o al suelo a fin de combatir así los insectos que entran en contacto con ellos.

Las formulaciones de los compuestos de esta invención comprenderán una cantidad tóxica de uno o más N-acilfosforoamidotoatos y un vehículo biológicamente inerte. Usualmente contendrán también un agente humectante. En tales formulaciones pueden utilizarse vehículos sólidos tales como arcilla, talco, polvo de serrín, etcétera. Los diluyentes líquidos que pueden utilizarse con estos compuestos incluyen agua y disolventes aromáticos. Además, estas formulaciones pueden contener otros pesticidas compatibles, reguladores del crecimiento de las plantas, cargas, estabilizadores, sustancias atrayentes, etcétera.

Los términos "insecticida" e "insecto", tal como se utilizan en esta Memoria, están tomados en su sentido amplio tal como se entienden comúnmente, en lugar de referirse exclusivamente a aquellos animales que en

25
18.3.70.

24 MAR 1970

el sentido biológico estricto se clasifican como insectos. Así, el término "insecto" se utiliza para incluir no sólo pequeños animales invertebrados que pertenecen a la clase Insecta, sino también a otras clases relacionadas de artrópodos cuyos miembros son invertebrados segmentados que
5 tienen más o menos de seis patas, tales como arañas, gorgojos, garrapatas, ciempiés, orugas, etcétera.

Como será evidente para los expertos en la técnica, pueden hacerse o llevarse a la práctica diversas
10 modificaciones en esta invención, teniendo presente la descripción y consideraciones precedentes, sin apartarse del espíritu o alcance de la descripción o del alcance de las reivindicaciones siguientes.

18.3.70.

- 41 -

377885



5 bono, R^2 es hidrógeno o alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, X es carbonilo o sulfonilo, Y es oxígeno o azufre, y (a) cuando X es carbonilo, R^3 es hidrógeno, alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, halcalcoholo de 1 a 18 átomos de carbono y de 1 a 4 halógenos de número atómico 9 a 35 (flúor, cloro y bromo), alqueno de 2 a 18 átomos de carbono, alquino de 3 a 18 átomos de carbono, cicloalcoholo de 3 a 8 átomos de carbono, un radical heterocíclico con 1 heteroátomo de oxígeno, azufre o nitrógeno y 4 a 5 átomos de carbono anulares y un total de 4 a 8 átomos de carbono, alcoxialcoholo de 2 a 12 átomos de carbono, alcoholticalcoholo de 2 a 12 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 12 átomos de carbono, alcoholtio de 1 y 3 a 12 átomos de carbono, fenilo sustituido con 1 ó 2 radicales alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, radicales alcoxi de 1 a 3 átomos de carbono, átomos de halógeno de número atómico 9 ó 35 o grupos nitro, estirilo, fenilalcoholo en los que el alcoholo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, fenilalcoholo en los que el alcoholo tiene de 1 a 3 átomos de carbono sustituidos en el resto aromático con átomos de halógeno de número atómico 9 a 35 o grupos nitro, fenoxialcoholo en los cuales el alcoholo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, fenoxialcoholo en los cuales el alcoholo tiene de 1 a 3 átomos de carbono sustituidos en el resto aromático con átomos de halógeno de número atómi

10

15

20

25

22.10.71

377885

11 ABR.



co 9 a 35 o grupos nitro, tiofenoxialcohilo en los cuales el alcohilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tiofenoxialcohilo en los cuales el alcohilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono sustituidos en el resto aromático con
5 átomos de halógeno de número atómico 9 a 35 o grupos nitro o mononitroalcohilo de 1 a 3 átomos de carbono; y (b) cuando X es sulfonilo, R³ es alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono, cicloalcohilo de 3 a 8 átomos de carbono, o fenilo, con un vehículo biológicamente inerte, preferible
10 mente un vehículo líquido o sólido, para el mismo.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que R y R¹ son metilo o etilo y R² es hidrógeno.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que los radicales orgánicos representados por R³
15 tienen un máximo de 10 átomos de carbono.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que R y R¹ son metilo, R² es hidrógeno, X es carbonilo y R³ es alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 20 1 en el que R y R¹ son metilo, R² es hidrógeno, X es carbonilo, R³ es metilo e Y es oxígeno.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que R y R¹ son metilo, R² es hidrógeno, X es carbonilo, R³ es metilo e Y es azufre.

25

7.- Un procedimiento según la reivindicación

6.4.70.



1 en el que R y R¹ son metilo, R² es hidrógeno, X es car
bonilo; R³ es etilo e Y es oxígeno.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación
1 en el que R y R¹ son metilo, R² es hidrógeno, X es car
bonilo, R³ es etilo e Y es azufre.

9.- Un procedimiento para preparar una compo
sición insecticida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que -
antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 11 ABR. 1970

P.A.

For Podar

10-4-1970/RTA.-

377885