

381445

PATENTE DE INVENCION

De A 12 313 Sp.

381445



REGISTRO	CLASIFICACION
CLAS. A 01	CLAS. M

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-ISO-PROPILO-ETILO-FENILO-FOSFORAMIDAS.

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

1

La presente invención se refiere a nuevas amidas de ésteres de ácido N-iso-propil-O-etil-O-aril-fosfórico que tienen excelentes propiedades nematocidas y, además, también propiedades insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su producción.

5

Ya es conocido que amidas de ésteres de ácidos O-alquil-O-fenil-fosfóricos, tales como por ejemplo amida de éster de ácido O-isopropil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-fosfórico, amida de éster de ácido O-metil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-N-metil-tio-



10

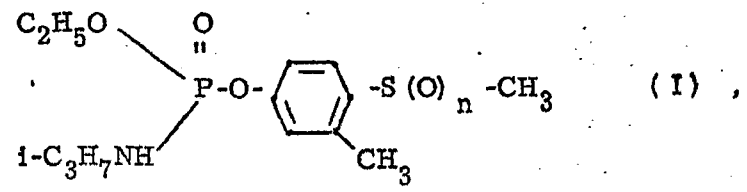
fosfórico y amida de éster de ácido N,N-dimetil-O-metil-O-(3-metil-4-mercaptometilfenil)-tiofosfórico, son eficaces como insecticidas de efecto por contacto y de efecto sistemático. Por otra parte, los ésteres de ácidos O,O-dialquil-O-aril-tionofosfóricos, tales como el éster de ácido O,O-dietil-O-(2,4-diclorofenil)-tiofosfórico, ejercen una buena actividad nematocida (compárese: Patente alemana publicada No. 1.121.882 y

15

Patente norte-americana No. 2.761.806).

Ahora bien, se ha encontrado que las nuevas amidas de ésteres de ácido N-iso-propil-O-etil-O-fenil-fosfórico de la fórmula (I)

20



25

en la cual

1 tes. A ellos pertenecen preferiblemente hidrocarburos alifáticos y
aromáticos, eventualmente clorados, tales como nafta, benceno, to-
lueno, xileno, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico, éter
dibutílico, dioxano; además, cetonas y nitrilos, tales como acetona,
5 metiletilcetona, metil-isopropilcetona y metil-isobutilcetona, aceto-
nitrilo y propionitrilo. -



Las temperaturas de reacción pueden variar
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja a tempe-
ras entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 50 y 90°C. -

10 La reacción es realizada, por lo general,
a la presión normal y, como ya se ha mencionado, en presencia de
agentes aceptores de ácidos. Como tales entran en consideración
todos los agentes ligadores de ácidos usuales. Comprobaron ser par-
ticularmente apropiados carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como
15 los carbonatos de sodio y de potasio, respectivamente los metilatos
y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromá-
ticas y heterocíclicas, por ejemplo:
triethylamina, dimetilaminilina, dimetilbencilamina y piridina. En la rea-
lización del procedimiento, se aplican los productos de partida en la
20 relación equimolar en uno de los disolventes arriba mencionados en pre-
sencia del agente aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas. Una vez
reunidos los componentes de reacción, se agita la mezcla todavía durante
2 a 4 horas, entonces se la vierte en agua, se la agita con un hidrocarburo
indiferente, preferiblemente, con benceno, se separa la fase orgánica

25

381445



1 se la seca y se elimina el disolvente por destilación. -

4 JUL 1970

5 Como ya se ha mencionado varias veces, los productos según la invención se distinguen por excelentes propiedades nematocidas combinadas con una baja toxicidad para animales de sangre caliente. Por ello, son aplicados para combatir nematodos, particularmente tales de la clase fitopatógena. -

10 A éstos pertenecen esencialmente nematodos de hojas (*Aphelenchoides*), tales como los de crisantemo (*A. ritzemaboxi*), de frutilla (*A. fragaria*) y de arroz (*A. oryzae*); nematodos de tallos (*Ditylenchus*), por ejemplo el de bastón (*D. dipsaci*); agallas de raíces (*Meloidogyne*), tales como *M. arenaria* y *M. incognita*; nematodos formadores de quistes (*Heterodera*), por ejemplo el nematodo de papa (*H. rostochiensis*) y de remolacha (*H. schachtii*); así como los nematodos de raíces de existencia libre, por ejemplo las especies *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*. -

15 Además, las nuevas amidas de ésteres de ácido N-iso-propil-O-etil-O-fenil-fosfórico tienen buenas propiedades insecticidas, acaricidas y sistemáticas en combinación con una baja fitotoxicidad. -

20 Según la finalidad de su aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventual-

25

1 mente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o
agentes dispersantes, pudiendo, por ejemplo en el caso de la utilización
del agua como diluyente, emplearse eventualmente disolventes orgánicos
como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como
5 disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, ben-
ceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos),
parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo me-
tanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilforma-
mida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas
10 de vehículo: polvos minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas,
talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico al-
tamente disperso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y
aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de
polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicó-
licos, sulfonatos de alquilo y de arilo; como agentes dispersantes; por
15 ejemplo lignina, lejjas de desecho de sulfito y metilcelulosa. -

15

Las sustancias activas según el invento pueden es-
tar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias ac-
tivas conocidas. -

20

Por lo general, las formulaciones contienen entre
0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y
90 %. -

25

Las concentraciones de las sustancias activas
pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se aplican
concentraciones de 0,00001 % a 20 %, preferiblemente de 0,01 % a 5 %. -

381445

1

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos a rociar, pastas, polvos solubles, preparados a espolvorear y granulados listos para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, nebulización, gasificación, fumigación, esparcimiento, espolvoreo, etc. -

5



Ejemplo 1.

10

Ensayo de concentraciones límites.

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico. -

15

Para obtener una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. -

20

Se mezcla la sustancia activa intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. La concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas se examinan las raíces de las plantas de lechuga con respecto al ataque por

25

1 nematodos y se determina en % el grado de eficacia de la substancia ac-
tiva. El grado de eficacia es de un 100 %, si el ataque ha sido impedido
totalmente, y de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquél en
las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada pero igualmente in-
5 festada. -



Las substancias activas, las cantidades de aplica-
ción, y los resultados surgen de la siguiente tabla:

10

15

20

25

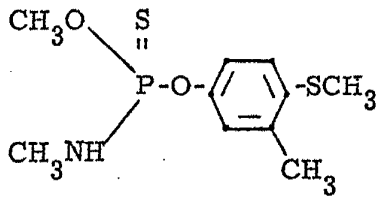
381445



Substancia activa
(constitución)

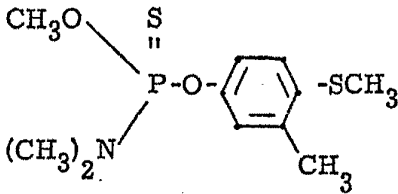
concentración de
la subst. act. en
ppm

grado de des-
trucción en
%



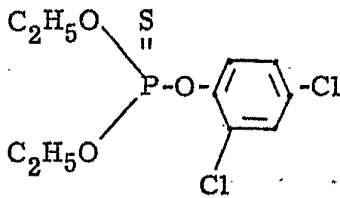
100	100
50	95
25	50

(conocida)



300	100
100	20
50	0

(conocida)



40	98
20	80
10	50
5	0

(conocida)

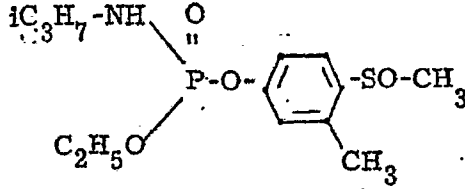
381445

1

Ejemplo 1.



5



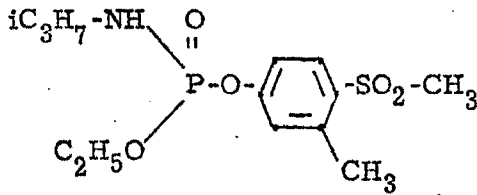
10

En 85 g de 3-metil-4-metilsulfoxilfenol en 500 cm³ de acetonitrilo se distribuyen 75 g de carbonato de sodio y 93 g de cloruro de amida de éster de ácido N-iso-propil-O-etil-fosfórico. Después de una agitación durante 3 horas a 60°C, se vierte la mezcla en agua, se la agita con benceno, se separa la fase bencénica y se concentra ésta por evaporación. El rendimiento en amida de éster de ácido N-iso-propil-O-etil-O-(3-metil-4-metilsulfoxil-fenil)-fosfórico asciende a 100 g (63 % de la teoría). El índice de refracción es $n_D^{19} = 1,5274$.

15

Ejemplo 2.

20



25

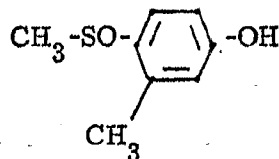
En 93 g de 3-metil-4-metilsulfonil-fenol en 500 cm³ de acetonitrilo se distribuyen 75 g de carbonato de sodio y 93 g de cloruro de amida de éster de ácido N-iso-propil-O-etil-fosfórico. Subsiguientemente se calienta la mezcla durante 3 horas a 60-70°C, se la vierte en agua, se la agita con benceno, se separa la fase bencénica, se seca la



1 última y se la concentra por evaporación. El rendimiento asciende a
 140 g. La amida de éster de ácido N-iso-propil-O-etil-O-(3-metil-4-
 metilsulfonyl-fenil)-fosfórico funde a 77°C. -

5 El 3-metil-4-metilsulfoxil-fenol y el 3-metil-4-
 metilsulfonyl-fenol requeridos como materiales de partida, pueden ser
 obtenidos, por ejemplo de las siguientes maneras:

a)

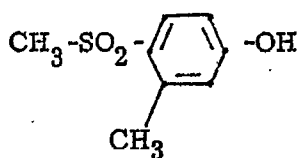


10

En 462 g de 3-metil-4-metilmercaptofenol disuel-
 tos en 1,2 litros de metanol y 15 cm³ de ácido sulfúrico, a 20-40°C se
 distribuyen 300 cm³ de peróxido de hidrógeno al 35 %. Subsiguientemente
 se calienta la mezcla durante 30 minutos a 60°C, se neutraliza el
 ácido sulfúrico con carbonato de calcio, entonces se filtra, del filtrado
 se elimina el disolvente y se recristaliza el residuo. El rendimiento as-
 ciende a 380 g. El producto funde a 123°C. -

15

b)



20

155 g de 3-metil-4-metilmercaptofenol en 400 cm³
 de ácido acético glacial son mezclados a 50-90°C con una solución de
 200 cm³ de peróxido de hidrógeno al 35 % en 200 cm³ de ácido acético
 glacial. Subsiguientemente se calienta la mezcla de reacción durante 2
 horas a 90°C, luego se elimina el disolvente y se provoca la cristaliza-

25

381445

1 ción del residuo por frotamiento con éter de petróleo. El rendimiento as-
ciende a 140-145 g. El punto de fusión del producto es de 107°C. -

NOTA

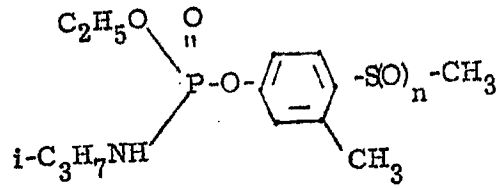


5 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento así como la manera de realizarlo en la práctica, de-
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
10 constar que el invento corresponde a una solicitud de pa-
tente presentada en Alemania no. P. 19 34 001.3 de 4 de ju-
lio 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
15 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-ISO-PROPILO-
ETILO-FENIL-FOSFORAMIDAS caracterizándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento para la obtención de N-
iso-propilo-0-etilo-0-fenil-fosforamidas de fórmula

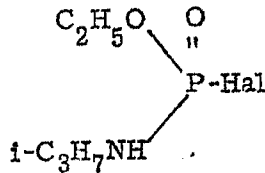
25

381445



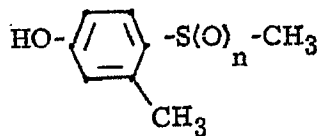
en la cual n representa uno de los valores 1 y 2, caracterizado porque halogenuros de amidas de ésteres de ácido *N*-iso-propil-*O*-etil-fosfórico de fórmula

5.



se hacen reaccionar, en presencia de agentes ligadores de ácidos, con un miembro del grupo consistente en los 3-metil-4-metilsulfoxil- y 3-metil-4-metilsulfonil-fenoles de fórmula

10.



en cuyas formulas representan n uno de los valores 1 y 2 y hal un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro y bromo.

[Handwritten signature or scribble]

381445



2.- Procedimiento para la obtención de N-
iso-propil-O-etil-O-fenil-fosforamidas, tal y como queda
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a
5. máquina por una sola cara.

Madrid

4 JUL. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
I. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz

381445