

7-3-73



Case 5a-3148

RECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	607 A 01
SUBCLASE	d 7

P A T E N T E
 D E
 I N V E N C I O N

383289

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE ACIDO O-METIL-O-(2,2,2-TRIHALOGENOETIL)-O-(2',2'-DIHALOGENOVINIL)-fosforico", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza)

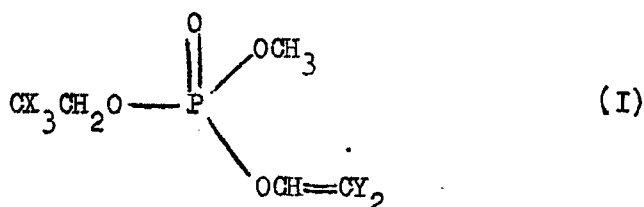
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico.

5. Los nuevos ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico corresponden a la fórmula I:

383289



en la que

5. X significa fluor o cloro, e

Y significa cloro o bromo,

y se preparan según la invención, transformando fosfito trimetilico o cloruro del ácido O,O-dimetilfosfórico en presencia de una base con un etanol trihalogenado de la fórmula

10. II:



en un fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-trihalogenoetilico) y haciendo reaccionar éste con cloral o bromal.

15. Según una variante del procedimiento según la invención se preparan los ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I, haciendo reaccionar fosfito trimetilico y tricloruro fosfórico en presencia de un agente ligador de ácido con un etanol trihalogenado de la fórmula II y cloral o bromal.

Para el procedimiento según la invención pueden em-

383289



- plearse por ejemplo las siguientes bases: aminas terciarias, como trialquilaminas, piridina y bases piridínicas, bases inorgánicas, como hidróxidos, carbonatos, cianuros de metales alcalinos. Además pueden emplearse también alcanolatos
5. alcalino-metálicos, en donde tales alcanolatos también se forman después de la adición de metales alcalinos metalizados en la mezcla reaccional en el lugar de la reacción. En especial las aminas terciarias así como las bases inorgánicas pueden utilizarse para la captación del haluro de hidrógeno que se forma en la reacción de fosfito trimetílico/tricloruro fosfórico con etanol trihalogenado.
- 10.

- Las reacciones según la invención pueden realizarse en presencia o en ausencia de diluentes o disolventes. Es conveniente emprender la reacción de fosfito trimetílico/tricloruro fosfórico con etanol trihalogenado en presencia
15. de un disolvente inerte respecto a los participantes en la reacción, para lo cual han dado buenos resultados los hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, xilenos e hidrocarburos halogenados, como cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno. Para el procedimiento según la invención se ha probado como adecuado el utilizar el fosfito trimetílico en exceso, los otros participantes, en cambio,
20. en relaciones molares. Si se utiliza en vez de fosfito trimetílico cloruro del ácido O,O-dimetilfosfórico, se emplean los participantes en la reacción en cantidades equi-
- 25.



383289

- molares. Mientras que en la desesterificación - fosfito trimetílico/etanol trihalogenado - la base puede insertarse en cantidades catalíticas, son necesarias, empleando el cloruro, cantidades equimolares de la base. Las temperaturas de la reacción se hallan para la desesterificación en la zona de 60 - 150°, para la reacción de cloruro de ácido/etanol trihalogenado en la zona de 0-50° preferentemente 0 - 30°C. El metanol que surge en la reacción se aleja continuamente mediante destilación de la mezcla reaccional, la base-clorhidrato precipitada se filtra. El producto intermedio, el fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-trihalogenoetílico) se separa después por destilación y se purifica. La reacción de este fosfito con cloral o bromal tiene lugar a temperaturas entre 20° y 100°, preferentemente de 50 hasta 80° C. Según la facilidad de reacción de los diferentes participantes es necesario un calentamiento o una refrigeración de la mezcla reaccional.

- La variante del procedimiento según la invención representa un procedimiento unitario. El fosfito O,O-dimetil-O-(trihalogenoetílico) que surge como producto intermedio puede hacerse reaccionar directamente sin ulterior purificación con cloral o bromal. Los ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I se separan después por destilación de la mezcla reaccional; precipitan muy puros y con muy buenos rendimientos. El fosfito trimetílico y el tricloro-



383289

- ruro fosfórico se utilizan en la reacción en una zona de proporciones cloruro: fosfito de 1:2 hasta 1:3, preferentemente 1:2, el etanol trihalogenado, el cloral o el bromal y el agente ligador de ácido (base) en las cantidades equimolares
5. para los compuestos fosfóricos; esto corresponde a 3 - 4 moles de los participantes particulares en la reacción, preferentemente 3 moles. Las temperaturas de la reacción se hallan para la reacción fosfito/etanol trihalogenado en una zona de 0 - 50°, preferentemente 0 - 30°, para la reacción
10. del producto intermedio con cloral o bien bromal en 20 - 100°, preferentemente 50 - 80°.

- Por la literatura son conocidos una serie de ésteres asimétricos del ácido O,O-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-fosfórico (véase por ejemplo las patentes estadounidenses
15. nº 2 956 073 y 3 116 201; y la patente alemana nº 1 251 745). En general tiene lugar su preparación por transformación de ésteres asimétricos del ácido trialquilfosfórico (fosfitos trialquílicos) con cloral según W. Perkow [véase Naturwissenschaften 39, 353 y sig. (1952)]. Los ésteres del ácido O-al-
20. quil-O-(2-cloroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico se obtienen según la patente británica nº 806 638 partiendo de ésteres cíclicos del ácido fosfórico con cloral. En la patente alemana nº 1 178 420 se describe la preparación de ésteres del ácido O-(2,2-diclorovinil)-fosfórico con uno o
25. dos radicales alquílicos halogenados terciarios iguales o di-



383289

- ferentes partiendo de correspondientes ésteres del ácido O-(tercihalogenoalquil)-O-alkilfosfórico y cloral. Los ésteres del ácido fosfórico se obtienen de nuevo partiendo de PCl_3 y correspondientes alcoholes. Como que de una parte los átomos de cloro del PCl_3 no se pueden intercambiar de una forma exactamente gradual y por otra parte es muy difícil una separación y aislamiento de fosfitos trialquílicos asimétricos con radicales alquílicos inferiores, este método no tuvo éxito para la preparación del fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-trihalogenoetílico). El intercambio de un grupo tricloroetílico por el radical diclorovinílico en el éster del ácido tris-(2,2-dicloroetil)-fosfórico con cloral condujo al ácido O,O-bis-(2,2,2-tricloroetil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil-fosfórico [véase B.A. Arbuzov. Dokl. Akad. Nauk URSS 160, 99 y sig. (1965)].

- Según el procedimiento de la invención se obtienen sin dificultades para la preparación de los nuevos ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I, los ésteres del ácido O,O-dimetil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-fosfórico hasta ahora todavía no descritos. Su aislamiento tiene lugar por destilación de la mezcla reaccional. Mediante la variante del procedimiento según la invención no tiene lugar el aislamiento; el cloral o el bromal pueden agregarse directamente a la mezcla reaccional después de la separación de la sal precipitada.

383289



Los nuevos ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihaloenoetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico de la fórmula I poseen propiedades insecticidas y acaricidas características. Respecto a los ésteres ya conocidos del ácido O-alkil-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico, por ejemplo los ésteres muy empleados de los ácidos O,O-dimetil-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico (DDVP), O-metil-O-(1-metil-1-triclorometil-etil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico y O-metil-O-(2-cloroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico (loc. cit), las nuevas materias activas poseen una toxicidad esencialmente más favorable para los animales de sangre caliente y una efectividad insecticida más permanente. Por ello son especialmente adecuados para la protección de sembrados y para la lucha contra insectos en viviendas, establos, etc.

En la siguiente tabla comparativa se indica la toxicidad para los animales de sangre caliente:

Materia activa	Ratas DL ₅₀ p.o.
éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinil)-fosfórico	1100-1700 mg/kg
éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-dibromovinil)-fosfórico	1400-mg/kg
20. éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico	1000 mg/kg
éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico	1100 mg/kg

383289



Materia activa	Ratas DL ₅₀ p.o.
<p>éster del ácido 0,0-dimetil-0-(2',2'-dicloro- vinil)-fosforico (DDVP)</p> <p>materia activa insecticida conocida (véase G. Schrafer, "Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester", paginas 40-50, 1963)</p>	<p>80 mg/kg</p>

5. Las pruebas de efectividad con el compuesto de la fórmula I en insectos y arácnidos dieron que estas materias activas poseen desde un buen efecto a un muy buen efecto por contacto e ingestión, unido con una acción sistémica.
- Así se fijó que estas materias activas de la fórmula I muestran un efecto pronunciado y permanente contra
10. insectos de las familias Muscidae, Stomoxidae y Culicidae, por ejemplo contra las moscas normalmente sensibles y las polivalentemente resistentes (*Musca domestica*), moscardón (*Stomoxys calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes segyp-
ti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*); contra insectos
15. de las familias Curculionidae, Bruchididae, Dermestidae, Tenebrionidae y Chrysomelidae por ejemplo escarabajo del grano (*Sitophilus granarius*), escarabajo de las despensas (*Bruchidius obtectus*), dermestos (*Dermester vulpinus*), escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y sus estados larvosos; contra
20. insectos de la familia Pyralididae, por ejemplo orugas de la harina (*Ephestia kuhniella*); la familia Blattidae, por



ejemplo cucarachas de cocina (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*); la familia Aphididae, por ejemplo pulgones (*Aphis fabae*); la familia Pseudococcidae, por ejemplo pulgones de la grasa (*Planococcus citri*) y de la familia Locustidae, por ejemplo langostas migratorias (*Locusta migratoria*). Experimentos de los citados pulgones de las hojas y de la grasa y en langostas migratorias dieron un característico efecto sistémico.

Además los compuestos de la fórmula I poseen un buen efecto contra los estados larvales y adultos de arácnidos, por ejemplo de las familias Acarina, Ixodidae, Arachnidae y Argasidae.

En mezclas con sinérgicos y materias auxiliares que actúan de forma parecida, como éster dibutílico del ácido succínico, butóxido de piperonilo, aceite de olivas, aceite de cacahuetes, etc. se amplia el espectro activo de las materias activas de la fórmula I y se mejora en especial el efecto insecticida y acaricida. Igualmente se puede ampliar esencialmente y adaptar a circunstancias dadas la acción insecticida por adición de otros insecticidas, como por ejemplo ésteres de los ácidos fosfórico, fosfónico, tio y ditiofosfónico y amidas, hidrocarburos halogenados y similares a la substancia activa DDT, así como piretrinas y sus sinérgicos, materias activas acaricidas, como ésteres de ácido halogenobencílico, como ésteres del ácido

383289



4',4'-diclorobencílico, ésteres del ácido 4',4'-dibromo-
bencílico, carbamatos insecticidas y acaricidas, por ejem-
plo oximcarbamatos, carbamatos arílicos y carbamatos de hete-
rociclos enolizables.

5. Experimentos de comparación

La efectividad insecticida de los nuevos ésteres
fosfóricos asimétricos se aclara por los siguientes experi-
mentos de comparación, en los que como substancia de compa-
ración se recurrió al fosfato de O-metil-O-(1',1'-dimetil-
10. -2',2',2'-tricloroetil)-O-(2,2-diclorovinilo) conocido por
la patente alemana nº 1 178 420.

1.) Efecto insecticida de envenenamiento por contacto

A partir de soluciones acetónicas de materia activa
se llevaron en cubetas Petri capas de materia activa de
15. 0,15 mg de materia activa por m². Después de una hora se
infectaron las cubetas con los siguientes animales experi-
mentales:

1. Moscas polivalentemente resistentes (*Musca domestica*)
2. Mosquitos (*Aedes aegypti*)
20. 3. Escarabajo del grano (*Sitophilus granaria*)
4. Moscardones (*Stomoxys Calcitrans*)

Se determinó el tiempo después del cual todos los animales
(100%) tomaran la posición de decúbito supino. (véase tabla
1).

383289



TABLA 1

Materia activa	100% de los animales en decúbito supino después de X min.			
	Mosca	Mosquitos	Escarabajo del grano	Moscadones
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	66	10	78	7
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinilo)	55	1	28	1
5. Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	10	10	60	10
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-diclorovinilo)	20	23	30	2
Fosfato de O-metil-O-(1',1'-dimetil-2',2',2'-tricloroetil)-O-(2,2-diclorovinilo) (Materia de comparación)	Ningun efecto	120	Ningun efecto	Ningun efecto

10. 2.) Efecto insecticida permanente.

Cubetas Petri con capas de materia activa de 1,5 mg y 0,15 mg de materia activa por m² se dejaron en reposo durante 6 días a 24°. Después se colocaron sobre las capas moscas polivalentemente resistentes (*Musca domestica*) y mosquitos (*Aedes aegypti*). Se determinó el tiempo después del cual todos los animales (100%) tomaron la posición de decúbito supino (véase la tabla 2)

383289



TABLA 2

Materia activa	100% de los animales en decúbito supino despues de X min	
	Moscas 1,5 mg/m ² Materia activa	Mosquitos 0,15 mg/m ² Materia activa
5. Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	32	15
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinilo)	26	7
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	26	24
10 Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-triclorovinilo)	--	60
Fosfato de O-metil-O-(1',1'-dimetil-2',2',2'-tricloroetil)-O-(2,2-diclorovinilo) (Materia de comparacion)	300	Ningun efecto

15. 3.) Efecto insecticida de envenenamiento por ingestión

Se embebe papel de filtro con agua con miel al 20% y una solución acetónica de 20 mg de materia activa. Después de 5 horas se coloca el papel de filtro húmedo liberado de la acetona con moscas hambrientas polivalentemente resistentes. Finalmente se alimentan los animales con agua y azúcar y se mantienen a 22°. En la siguiente tabla se indica el

20.



383289

tiempo en minutos después del cual todos los animales (100%) han tomado la posición de decúbito supino (véase tabla 3).

TABLA 3

Materia activa	100% de los animales en posición de decúbito supino después de X minutos.
5. Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	5
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	15
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-diclorovinilo)	5
10. Fosfato de O-metil-O-(1',1'-dimetil-2',2',2'-tricloroetil)-O-(2,2-diclorovinilo) (Materia de comparación)	Ningún efecto

4.) Efecto insecticida de envenenamiento por contacto

15. a) 50 g de trigo se mezcla con 100 mg de un agente para espolvoreo al 1% y después se infectan con escarabajos del grano (*Sitophilus granaria*). Los animales se mantienen después a 22 - 24° bajo condiciones normales. La valoración

383289



del experimento tiene lugar después de 1,2 y 5 días.

5. b) En cubetas Petri se distribuyen 20 mg de un agente para espolvoreo al 1% de forma uniforme. Después se colocan cucarachas (*Phyllodromia germanica* y *Periplaneta americana*) y se mantienen a 22 - 24° bajo condiciones normales.

10. c) Vegetales de tomates infectados con pulgones (*Planococcus citri*). Se rocían con una emulsión al 0,025% (preparada de un concentrado emulsionable al 10%) y se mantienen en el invernadero a 24° C y el 70% de humedad relativa.

En la siguiente tabla se indica el tiempo después del cual los animales de los experimentos a, b y c han tomado la posición de decúbito supino (véase tabla 4).

383289



TABLA 4

Materia activa	100% de los animales en decúbito supino		
	a) Escarabajo del grano después de días	b) Cucaracha después de minutos	c) Pulgón de la grasa después de días
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	1	85	2
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-dibromovinilo)	1	15	1
Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclolorovinilo)	1	30	-
5. Fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-O-(2',2'-diclolorovinilo)	1	25	-
Fosfato de O-metil-O-(1',1'-dimetil-2',2',2'-tricloroetil)-O-(2,2'-diclorovinilo) (Materia de comparación)	Ningun efecto	Ningun efecto	Ningun efecto

10.

Los siguientes ejemplos aclaran la preparación según la invención de los compuestos de la fórmula I. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. La tabla siguiente contiene ulteriores ejemplos de fosfatos O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-dihalogenovinílicos) que pueden

383289



prepararse según la invención en la forma de trabajar descrita.

EJEMPLO 1

5. a) 129 g de fosfito trimetílico, 155 g de 2,2,2-tricloroetanol y 0,5 g de sodio se calientan conjuntamente a 110°. El metanol que se forma se destila continuamente. En el transcurso de 3 horas se aumenta la temperatura interna de 98 a 150°. La mezcla reaccional se destila finalmente a 12 torr. Se obtienen 130,6 g de fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-tricloroetílico) con el punto de ebullición de 10. 40-47° a 0,1 hasta 0,2 Torr.

Análisis

calculado	C	19,90%	H	3,34%	Cl	44,04%	P	12,85%
hallado		20,6%		3,6%		43,7%		12,8%

15. b) A 70 g de fosfito trimetílico se instilan gota a gota enfriando de 0° a 5° 38,8 g (24,5 cc) de tricloruro fosfórico. La mezcla se agita al principio de 0° a 5° y después a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla reaccional se diluye con 800 cc de benceno y después de 20° a 25° se introduce gota a gota a una solución de 126 g de 20. 2,2,2-tricloroetanol y 85,4 g de trietilamina en 200 cc de benceno con lo que se produce un precipitado blanco de clorhidrato de trietilamina. Después de finalizada la adición se agita la mezcla todavía durante 1 hora a temperatura

383289



ambiente. Se filtra la sal precipitada y el filtrado se concentra en vacío.

En la destilación del residuo se obtienen 47,5 g de fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-tricloroetílico) de punto de ebullición de 43 - 45° a 0,25 Torr.

5.

Análisis

calculado	C	19,90%	H	3,43%	Cl	44,04%
hallado		20,2%		3,4%		44,3 %

10.

c) A 58,2 g (21,9 cc) de bromal técnico se introducen gota a gota a 25° 50 g de fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-tricloroetílico). La reacción, que transcurre de forma exotérmica, se mantiene en un baño frío a 50°. Después se calienta la mezcla durante 15 minutos a 80° y después se destila en vacío. El fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo) tiene el punto de ebullición de 125-129° a 0,01 torr. (Rendimiento: 32,4 g).

15.

Análisis

calculado	C	14,05%	H	1,42%	Cl	24,90%	P	7,26%
hallado		14,4%		1,5%		25,5%		7,6%

EJEMPLO 2

A 175 g de fosfito trimetílico se agregan a gotas a 0° en el transcurso de 2 horas 97 g de tricloruro fosfórico. La solución se diluye con 2 litros de benceno y gota a gota,

383289



- a 15-20°, en el transcurso de 2 horas se agrega una solución de 315 g de 2,2,2-tricloroetanol y 213 g de trietilamina en 500 cc de benceno. El clorhidrato de trietilamina precipitado se separa y el filtrado se introduce a gotas a una solución de 565 g de bromal en 200 cc de benceno a temperatura de reflujo. El bromuro de metileno que se forma en esta reacción se destila de forma continuada, con lo que el punto final de la destilación coincide con el punto final de la reacción. Finalmente la mezcla reaccional se lava con solución de carbonato sódico al 10% y con solución concentrada de cloruro sódico (Sole), se seca y el benceno se destila en vacío. Se obtienen 535 g (89% del valor teórico) de fosfato O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinílico) (véase ejemplo 1c).

15.

Análisis

calculado	C	19,90%	H	3,34%	Cl	44,04%	P	12,85%
hallado		20,6 %		3,6 %		43 %		12,8 %

EJEMPLO 3

- a) A 70,8 g (66,3 cc) de fosfito trimetílico se introducen gota a gota, enfriando en un baño con hielo, de 0° a 5° 38,8 g (24,5 cc) de tricloruro fosfórico. La mezcla se agita, al principio de 0° a 5°, después a temperatura ambiente durante 16 horas. Sobre ella se introduce gota a gota de 15° a 20°, enfriando, una solución de 84,5 g (60,7 cc)

383289



de 2,2,2-trifluoretanol y 85,4 g (116 cc) de trietilamina en 200 cc de éter. Después de finalizada la adición se sigue agitando todavía durante 1 hora a temperatura ambiente. Se filtra la sal precipitada y se concentra el filtrado en vacío. En la destilación del residuo se obtienen 100 g de fosfito O,O-dimetil-O-(2,2,2-trifluoretílico) de punto de ebullición de 39-45° de 40 a 50 torr.

b) A 14,8 g cloral técnico se introducen a gotas a 50° 19,2 g de fosfito O-dimetil-O-(2,2,2-trifluoretílico). Después de finalizada la adición se sigue agitando la mezcla durante 3 horas a 50° y durante 30 minutos a 70°. La mezcla reaccional se destila directamente en alto vacío. Después de una primera cabeza de destilación de 5,7 g de punto de ebullición 54-55° a 0,003 torr, destilan 13,5 g de fosfato O-metil-O-(2,2,2-trifluoretíl)-O-(2',2'-diclorovinílico) de punto de ebullición 55° a 0,003 torr.

Análisis

	calculado	C	20,78%	H	2,08%	Cl	24,54%	F	19,72%
	hallado		20,9 %		2,1 %		24,4 %		19,9 %
20.	calculado		10,74%						
	hallado		10,8 %						

Correspondientemente a los ejemplos indicados arriba se han preparado todavía los siguientes ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I:

383289



Compuesto	Datos físicos
éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-dibromovinil)-fosforico	Punto de ebullición 83° / 0,002 Torr.
5. éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosforico	Punto de ebullición 98-100°/0,001 torr.

La preparación de los agentes para la lucha contra los insectos que contienen compuestos de la fórmula I obtenidos según la invención tiene lugar por mezcla y molienda íntimas de las materias activas según la fórmula I con vehículos adecuados, eventualmente con adición de disolventes y dispersantes inertes respecto a las materias activas. Las nuevas materias activas pueden elaborarse en las siguientes formas:

- 10.
15. formas de elaboración sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados (granulados de relleno, granulados por impregnación y granulados homogéneos);
20. concentrados en materia activa dispersables en agua: polvos para rociado (wetable powder),

383289



pastas, emulsiones;
formas de elaboración líquidas: soluciones, aerosoles.

- La concentración en materia activa en los agentes arriba citados asciende a 0,01 - 80%. Estos agentes se pueden mezclar todavía con otras materias activas o agentes biocidas. Así los agentes fuera de las citadas materias activas de la fórmula I pueden contener por ejemplo otros insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para la ampliación del espectro activo. Los agentes pueden contener además todavía abonos vegetales, microelementos, etc.
- 5.
- 10.

- Las siguientes formas de elaboración aclaran el empleo de los compuestos de la fórmula I preparados según la invención en los agentes para la lucha contra los insectos; si no se indica expresamente lo contrario, las "partes" significan partes en peso.
- 15.

Agentes de espolvoreo

- Para la preparación de un agente de espolvoreo a) al 5% y b) al 2% se utilizan las siguientes materias:
- 20.
- a) 5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinilo),
95 partes de talco
- b) 2 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-dibromovinilo),

383289



1 parte de ácido silícico altamente disperso,
97 partes de talco.

5. Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. Los agentes de espolvoreo obtenidos se utilizan por ejemplo para la lucha contra cucarachas y hormigas, etc., en la casa, pero también en la protección de vegetales.

Granulado

Para la preparación de un granulado al 5% se utilizan las siguientes materias:

10. 5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
-O-(2',2'-diclorovinilo),
0,25 partes de epiclorhidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
15. 3,50 partes de polietilenglicol ("Carbowax")
91 partes de caolín (magnitud del grano 0,3 - 0,8 mm).

20. La substancia se mezcla con epiclorhidrina y se disuelven en 6 partes de acetona, a lo que se agrega el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y después se evapora en vacío la acetona. El granulado obtenido es adecuado para la protección de vegetales y sembrados.

Polvos de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado a) al

383289



40%, b) al 50%, c) al 25% y d) al 10% se emplean los siguientes componentes:

5. a) 40 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
-O-(2',2'-diclorovinilo),
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
1 parte de sal sódica del ácido dibutil-naftalinsulfónico,
54 partes de ácido silícico.
10. b) 50 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
-O-(2',2'-diclorovinilo),
5 partes de sulfonato alquirílico (Tinovetin B)
10 partes de lignin-sulfonato cálcico,
1 parte de mezcla de creta de Champagne -hidroxietilcelulosa (1:1),
15. 20 partes de ácido silícico,
14 partes de caolín;
20. c) 25 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-
-O-(2',2'-dibromovinilo),
5 partes de sal sódica de taururo oleilmetílico,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico/formaldehído,
0,5 partes de celulosa carboximetilica,
5 partes de silicato lumínico-potásico neutro,
62 partes de caolín;
25. d) 10 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-

383289



- O-(2',2'-diclorovinilo),
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos
de alcoholes grasos saturados,
5 partes de un condensado de ácido naftalinsulfónico/
5. formaldehído,
82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan intimamente con las
materias de carga en mezcladores adecuados y se muelen en
molinos y quebrantadores correspondientes. Se obtienen pol-
10. vos para rociado que pueden diluirse con agua formando sus-
pensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspen-
siones hallan empleo principalmente en la protección de sem-
brados para la lucha contra insectos chupópteros y roedores.

Agentes para el atomizado

15. Para la preparación de un agente para el atomizado
a) al 5% y b) al 2% se emplean los siguientes componentes:
a) 5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
-O-(2',2'-dibromovinilo), se tratan con
1 parte de epiclorhidrina y se disuelven en
20. 94 partes de bencina (límites de ebullición 160-190°);
b) 2 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-dicloroetil)-O-
-(2',2'-dibromovinilo),
3 partes de materia activa de 4,4-diclorodifenil-tricloro-

383289



roetano se disuelven en
95 partes de queroseno.

Estas soluciones se atomizan con nebulizadores a presión. La solución a) se emplea ventajosamente para la
5. lucha contra pulgones de las hojas de los árboles frutales y otros vegetales. La solución b) se emplea en especial para la lucha contra moscas y mosquitos en viviendas, almacenes y mataderos.

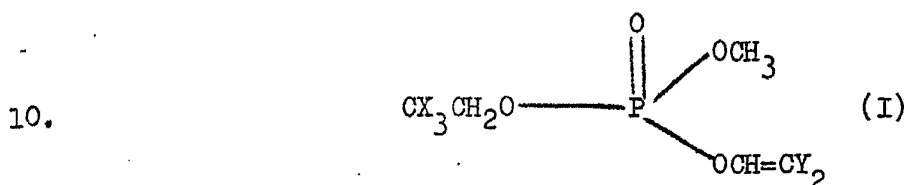
383289



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 13309/69 del 2.9.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico de la fórmula I:



en la que

X significa fluor o cloro e

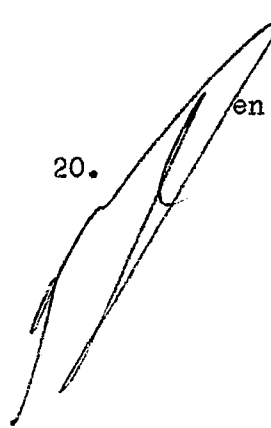
Y significa cloro o bromo,

15. caracterizado porque el fosfito trimetílico o el cloruro de ácido O,O-dimetil-fosfórico se transforma en presencia de una base con un 2,2,2-trihalogenoetanol de la fórmula II:



en la que

20. X significa fluor o cloro,



383289



en un fosfito 0,0-dimetil-0-(2,2,2-trihalogenoetílico) y éste se hace reaccionar con cloral o bromal.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfito trimetílico y el tricloruro de fósforo se hacen reaccionar en presencia de un agente ligador de ácido con un equivalente de 2,2,2-trihalogenoetanol de la fórmula II y a continuación con cloral o bromal.

10. 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el fosfito trimetílico y el tricloruro de fósforo se hacen reaccionar con 2,2,2-trihalogenoetanol y cloral o bromal, sin aislar el producto intermedio, el fosfito 0,0-dimetil-0-(2,2,2-trihalogenoetílico).

15. 4. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido 0-metil-0-(2,2,2-trihalogenoetil)-0-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 Septiembre 1970

p.a.

JAMES ISERN

P. P.

Remate: JOSE RODRIGUEZ