



INVENCIÓN TÉCNICA	
CLASIFICACION	
CLASE C 07	A-61
SUBCLASE F	H

P A T E N T E

383290

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE ANTI-PARASITARIO", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

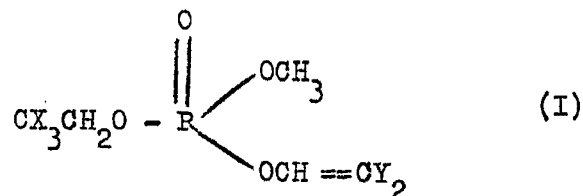
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de agentes antiparasitarios que contienen nuevos ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico, en calidad de materias activas.

Los nuevos agentes preparados según la invención contienen ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-dihalogenovinil)-fosfórico que corresponde a la fórmula I:



383290

5.



en la que

X significa fluor o cloro, e

Y significa cloro o bromo,

10. Los nuevos esteres de ácido fosfórico de la fórmula I se preparan según la invención, transformando fosfito trimetílico o cloruro del ácido 0,0-dimetilfosfórico en presencia de una base con un etanol trihalogenado de la fórmula II:

15.



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

20.

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

25.

Aquí pueden emplearse por ejemplo las siguientes bases: aminas terciarias, como triálquilaminas, piri-



383290

- dina y bases piridínicas, bases inorgánicas, como hidróxidos, carbonatos, cianuros de metales alcalinos. Además pueden emplearse también alcanolatos alcalino-metálicos, en donde tales alcanolatos también se forman después de la adición
5. 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
10. trihalogenado.

- Las reacciones anteriores 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 de
15. 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 se ha probado como adecuado el utilizar el fosfito trimetílico en exceso, los
20. otros participantes, en cambio, 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 equimolares. Mientras que en la
25. desesterificación - fosfito trimetílico/etanol trihalogena-



383290

- do - 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
5. 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
 10. 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
 15. de la mezcla reaccional.

- Una variante del procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula I representa un procedimiento unitario. El fosfito O,O-dimetil-O-(trihalogenoetílico) que surge como producto intermedio puede hacerse reaccionar
20. 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 trime-
tílico y el tricloruro fosfórico se utilizan en la reacción
 25. en una zona de proporciones cloruro: fosfito de 1:2 hasta



383290

- 1:3, preferentemente 1:2, el etanol trihalogenado, el cloral o el bromal y el agente ligador de ácido (base) en las cantidades equimolares 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 a 50°, preferentemente 0 - 30°, para la reacción 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 0,0-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-fosfórico (véase por ejemplo las patentes estadounidenses 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 0-alquil-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 0-(2,2-diclorovinil)-fosfórico con uno o dos radicales alquílicos halogenados ter-



383290

- ciarios iguales o diferentes partiendo de correspondientes ésteres del ácido O-(tercihalogenoalquil)-O-alquilfosfórico y cloral. Los ésteres del ácido fosfórico se obtienen de nuevo partiendo de PCl_3 y correspondientes alcoholes. Como
5. 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
10. 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
15. y sig. (1965)].

- Según la forma de trabajo antes citada se obtienen sin dificultades para la preparación de los nuevos ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I, los ésteres
20. 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
25. directamente a la mezcla reaccional después de la



383290

separación de la sal precipitada.

- Los nuevos ésteres del ácido O-metil-O-(2,2,2-trihalogenoetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico de la fórmula I poseen propiedades insecticidas y acaricidas características. Respecto a los ésteres ya conocidos del ácido O-alquil-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 (10c. 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.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Los ensayos siguientes aclaran la preparación de los compuestos de la fórmula I. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

20.

Ensayo 1

- a)
- 129 g de fosfito trimetilico, 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
- 25.



383290

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 40-47° a 0,1 hasta 0,2 torr.

Análisis

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

- 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 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 ambiente. Se filtra la sal precipitada y el filtrado se concentra en vacío.
- 10.
- 15.

20. 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.

Análisis

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

= 9 =



383290

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).

Análisis

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

Ensayo 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, 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



383290

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 ensayo 1c).

5.

Análisis

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

Ensayo 3

10. 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
15. gota a gota de 15° a 20°, enfriando, una solución de 84,5 g (60,7 cc) 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
20. obtienen 100 g de fosfito O,0-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
25. 50° 19,2 g de fosfito O-dimetil-O-(2,2,2-trifluoretílico). Después de finalizada la adición se sigue agitando la mezcla



383290

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-trifluoroetil)-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 %
10.	calculado	10,74%			
	hallado	10,8 %			

Correspondientemente a los ensayos indicados arriba se han preparado todavía los siguientes ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I que pueden utilizarse, según la invención para la preparación de agentes antiparasitarios.

Compuestos	Datos físicos
20. éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-trifluoroetil)-O-(2',2'-dibromovinil)-fosfórico	punto de ebullición 83° / 0,002 Torr.
éster del ácido O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinil)-fosfórico	punto de ebullición 98-100° / 0,001 Torr.



383290

La preparación según la invención de los agentes para la lucha contra los insectos tiene lugar por mezcla y molienda íntimas de las materias activas según la fórmula I con vehículos adecuados, eventualmente con adición de

5. disolventes y dispersantes inertes respecto a las materias activas. Las nuevas materias activas pueden elaborarse en las siguientes formas:

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

20. La concentración en materia activa en estos agentes asciende a 0,01 - 80%. Los agentes preparados según la invención se pueden mezclar todavía con otras materias activas o agentes biocidas. Así los nuevos 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 según la invención
25. pueden contener además todavía abonos vegetales, microelementos, etc.



383290

Los siguientes ejemplos aclaran la preparación de los agentes para la lucha contra los insectos; si no se indica expresamente lo contrario, las "partes" significan partes en peso.

5.

Ejemplo 1

Para la preparación de un agente de espolvoreo

a) al 5% y b) al 2% se utilizan las siguientes materias:

a) 5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
O-(2',2'-diclorovinilo),

10. 95 partes de talco

b) 2 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
O-(2'2'-dibromovinilo),

1 parte de ácido silícico altamente disperso,

97 partes de talco.

15.

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.

20.

Ejemplo 2

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

5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
O-(2',2-diclorovinilo),



383290

5. 0,25 partes de epíclorhidrina,
 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
 3,50 partes de polietilenglicol ("Carbowax")
 91 partes de caolín (magnitud del grano 0,3 -
 0,8 mm).

10. La substancia se mezcla con epíclorhidrina 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.

Ejemplo 3

15. Para la preparación de un polvo de rociado a) al 40%, b) al 50%, c) al 25% y d) al 10% se emplean los siguientes componentes:

- 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
20. 54 partes de ácido silícico.
b) 50 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-O-(2',2'-diclorovinilo),
 5 partes de sulfonato alquílico (Tinovetin B)
25. 10 partes de lignin-sulfonato cálcico,

383290



- 1 parte de mezcla de crota de Chapagene-hidroxiethylce-
lulosa (1:1),
20 partes de ácido silícico,
14 partes de caolín;
5. c) 25 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-
-O-(2',2'-dibromovinilo),
5 partes de sal sódica de tauuro oleilmetílico,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico/
formaldehido,
10. 0,5 partes de celulosa carboximetilica,
5 partes de silicato lumínico-potásico neutro,
62 partes de caolín;
- d) 10 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-trifluoretil)-
-O-(2',2'-diclorovinilo),
15. 3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos
de alcoholes grasos saturados,
5 partes de un condensado de ácido naftalinsulfónico/
formaldehido,
82 partes de caolín.
20. Las materias activas se mezclan intimamente con
las materias de carga en mezcladores adecuados y se muelen
en molinos y quebrantadoras correspondientes. Se obtienen
polvos para rociado que pueden diluirse con agua formando
suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales sus-
pensiones hallan empleo principalmente en la protección de
25. sembrados para la lucha contra insectos chupópteros y ro-

383290



edores.

Ejemplo 4

Para la preparación de un agente para el atomizado

a) al 5% y b) al 2% se emplean los siguientes componentes:

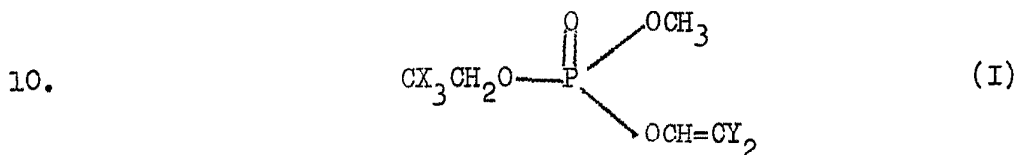
5. a) 5 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-tricloroetil)-
-O-(2',2'-dibromovinilo), se tratan con
1 parte de epiclorhidrina y se disuelven en
94 partes de bencina (límites de ebullición 160-190°);
10. b) 2 partes de fosfato de O-metil-O-(2,2,2-dicloroetil)-O-
-(2',2'-dibromovinilo),
3 partes de materia activa de 4,4-diclorodifenil-tri-
cloroetano se disuelven en
95 partes de queroseno.

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

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 nº 13309/69 del 2.9.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de un agente antiparasitario, caracterizado porque un nuevo éster 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. se mezcla con vehículos y/o agentes de distribución apropiados para la protección de plantas.

2. Procedimiento para la preparación de un agente antiparasitario.

- 18 - 383290



Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 de Septiembre de 1970

p.a.

J. P. P.
Firmado: ROMUI SANZ HERRERO