

REF: 51712S

410106



~~FE~~ F.e. 16-9-75

Nº 410.106

DEL CLAS. COF F//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED.-

RESIDENCIA: No. 15, KITAHAMA 5-chome, HIGASHI-KU,

OSAKA-shi, OSAKA-fu.- JAPON.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
UN COMPUESTO DE FOSFORODITIOIATO.

Prioridad: parcial patente. n.º 1750/72 del 30.12.71
japonesa 1751/72 del 30.12.71
4853/72 8.1.72

410106

- 2 -

27



1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de fosforoditiolato.

5

Los nematocidas convencionales son D-D (mezcla de dicloropropeno y dicloropropano), EDB (dibromuro de etileno), DBCP (1,2-dibromo-3-cloropropano), cloropicrina y similares. Estos nematocidas se difunden a través del terreno en forma de gases para destruir los nematodos que se ponen en contacto con el gas. Sin embargo, habitualmente es necesario un tratamiento de cubrimiento o sellado con agua durante una o dos semanas para completar la actividad nematocida. Por los términos "cubrimiento" y "sellado con agua" debe entenderse que el terreno que contiene el gas se cubre con un filme, por ejemplo filmes plásticos y que el terreno se llena con agua a través de las grietas que contiene, respectivamente. El transplante o la siembra mientras el gas permanece en el terreno produce fitotoxicidad y, por lo tanto, frecuentemente es necesario después de este tratamiento del terreno dejar el campo durante un largo periodo o realizar el llamado "tratamiento de eliminación del gas" que consiste en expulsar el gas del terreno. Así, la siembra o la plantación se producen después de un cierto tiempo, ya que el campo debe ser dejado sin sembrar durante un largo periodo o debido a que debe realizarse el tedioso tratamiento de eliminación del gas. Es decir, la fitotoxicidad perturba considerablemente el uso efectivo del campo. Además, la cloropicrina presenta problemas de contaminación debido a su gran toxicidad y los nematocidas comerciales antes mencionados tienen el inconveniente de que el coste por unidad de superficie es generalmente alto.

10

15

20

25

30

Como resultado del estudio de la actividad pesti-

410106

- 3 -

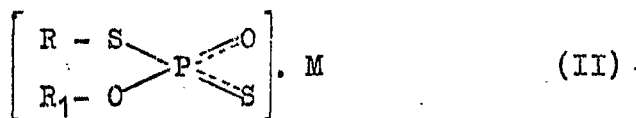


1 da de diversos compuestos, se ha encontrado que un grupo de
compuestos de fosforoditiolato de fórmula:



5 donde R_1 es metilo o etilo, R_2 es alilo o alilo halogenado
y R es n-propilo o n-butilo, con la condición de que R es
n-propilo cuando R_2 es alilo halogenado y R es n-butilo
cuando R_2 es alilo, presentan una intensa actividad nemato-
10 cida contra una amplia variedad de nematodes, incluidos los
nematodes del suelo como cistonematode, nematode de los nudos
de la raíz y nematode de las lesiones de la raíz, así
como el nematode de punta blanca del arroz. También se ha
encontrado que, a pesar de su intensa actividad nematocida,
15 no presentan ninguna fitotoxicidad material incluso cuando
se aplican durante el desarrollo de las plantas. Además,
son mucho menos tóxicos para los mamíferos. Por lo tanto,
los citados compuestos de fosforoditiolato (I) son excelentes
agentes nematocidas con una gran seguridad, que pueden
20 ser aplicados en cualquier momento.

Los compuestos de fosforoditiolato (I) pueden ser
fácilmente preparados por tratamiento de un compuesto de
fosforoditiolato de fórmula:



25 donde M representa un metal alcalino y R y R_1 son cada uno
de ellos los definidos anteriormente, con un haluro de fórmula:

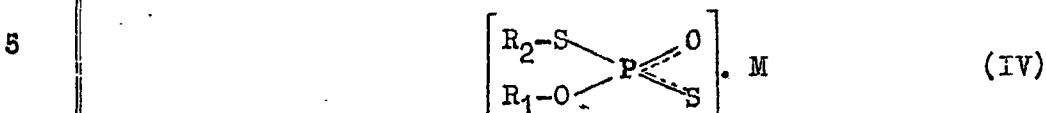


30 donde Hal representa un átomo de halógeno y R_2 es el defini-



1 do anteriormente.

Los compuestos de fosforoditioato (I) también pueden ser preparados por tratamiento de un compuesto de fosforoditioato de fórmula:

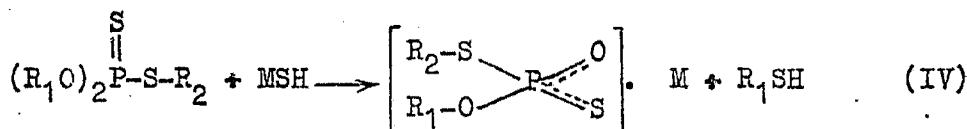
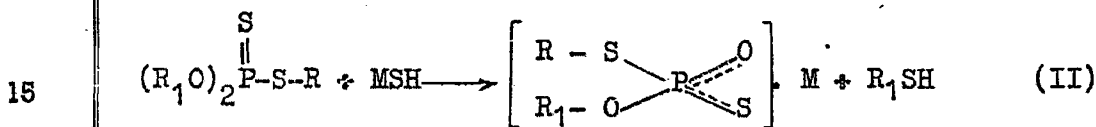


donde R_1 , R_2 y M son los definidos anteriormente, con un haluro de fórmula:



donde R y Hal son los definidos anteriormente.

Los compuestos de fosforoditioato (II) y (IV) pueden ser obtenidos por las reacciones indicadas en el siguiente esquema:



20 donde R , R_1 , R_2 y M son los definidos anteriormente. Los siguientes son ejemplos específicos de estos compuestos:

O-etil-S-n-propilfosforoditioato potásico

O-etil-S-n-propilfosforoditioato sódico

O-metil-S-n-propilfosforoditioato potásico

O-metil-S-n-propilfosforoditioato sódico

25 O-etil-S-n-butilfosforoditioato potásico

O-etil-S-n-butilfosforoditioato sódico, etc.

30 Como haluros (III) y (V), podemos citar el 1,3-dicloro-2-propeno, 1,2-dicloro-2-propeno, 1,2-dibromo-2-propeno, 1,3-dibromo-2-propeno, 1-cloro-2-propeno, 1-bromo-2-propeno, etc.

410106

- 5 -

27



1 El tratamiento puede ser efectuado en ausencia o presencia de un disolvente inerte, habitualmente a una temperatura comprendida entre la ambiente y 100°C aproximadamente o el punto de ebullición del disolvente inerte, si se utiliza.

5 Como disolvente inerte puede emplearse preferiblemente un disolvente de polaridad relativamente alta, como agua, alcoholes (v.g. metanol, etanol) o cetonas (v.g. acetona, metil-etil-cetona).

10 El tiempo de reacción depende de las otras condiciones de reacción y puede ser normalmente de una a varias horas.

15 En algunos casos, pueden agregarse aminas o yoduros al sistema de reacción para acelerar la velocidad de reacción y aumentar el rendimiento.

20 La recuperación de los compuestos de fosforoditiolato (I) de la mezcla de reacción puede efectuarse por un procedimiento de separación convencional.

Algunos ejemplos típicos de los compuestos de fosforoditiolato (I) se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

Compuesto n ^o	Estructura química	Indice de refracción
1	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Br} \\ \parallel \quad \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S-CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} 23,0 \\ n_D \quad 1,5468 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S-CH}_2\text{CH}=\text{CHCl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} 21,0 \\ n_D \quad 1,5299 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S-CH}_2\text{-C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} 23,0 \\ n_D \quad 1,5215 \end{array}$

410106

- 6 -



TABLA I (continuación)

Compuesto nº	Estructura química	Indice de refracción
4	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	$n_D^{25,0} = 1,5227$
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} = \text{CHCl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	$n_D^{22,0} = 1,5325$
6	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Br} \\ \parallel \quad \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	$n_D^{25,0} = 1,5482$
7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	$n_D^{21,0} = 1,5120$

En los siguientes ejemplos se incluyen algunas realizaciones del procedimiento para la preparación de los compuestos de fosforoditiolato (I).

EJEMPLO 1

A una solución de 25,1 g de O-etil-S-n-propilfosforoditiolato potásico en 100 ml de etanol se añaden 20,0 g de 1,2-dibromo-2-propeno y la mezcla resultante se agita durante 2 horas a reflujo. Después de separar el etanol de la mezcla de reacción por destilación a presión reducida, se añade al residuo una gran cantidad de benceno. La solución resultante se lava con solución de carbonato sódico al 5 % y después con agua. Separando el benceno a presión reducida, se obtienen 28,8 g de S-n-propil-S-(2-bromo-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo (Compuesto nº 1) en forma de aceite amarillo pálido de $n_D^{24,0} = 1,5409$.

410106

- 7 -



1

EJEMPLO 2

Como en el Ejemplo 1, se tratan 25,1 g de O-etil-S-n-propilfosforoditioato potásico, 11,1 g de 1,3-dicloro-2-propeno y 100 ml de etanol para dar 22,1 g de S-n-propil-S-(3-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo (Compuesto nº 2) en forma de aceite amarillo de $n_D^{21,0}$ 1,5299.

5

EJEMPLO 3

Como en el Ejemplo 1 se tratan 25,1 g de O-etil-S-n-propilfosforoditioato potásico, 11,1 g de 1,2-dicloro-2-propeno y 100 ml de etanol para dar 22,4 g de S-n-propil-S-(2-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo (Compuesto nº 3) en forma de aceite amarillo de $n_D^{24,5}$ 1,5287.

10

EJEMPLOS 4 a 7

15

En la misma forma descrita se preparan los siguientes compuestos:

S-n-propil-S-(2-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-metilo (Compuesto nº 4), $n_D^{25,0}$ 1,5227

S-n-propil-S-(3-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-metilo (Compuesto nº 5), $n_D^{22,0}$ 1,5325

20

S-n-propil-S-(2-bromo-2-propenil)fosforoditiolato de O-metilo (Compuesto nº 6), $n_D^{25,0}$ 1,5482

S-n-butil-S-(2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo (Compuesto nº 7), $n_D^{21,0}$ 1,5120.

25

Como ya se ha dicho, los compuestos de fosforoditiolato (I) poseen una intensa actividad nematocida con menos fitotoxicidad para las plantas. Algunos resultados de las pruebas que garantizan estos hechos se encuentran a continuación.

ENSAYO 1

30

En una maceta de 1/7500 áreas, se introducen 900 g

410106



1 de tierra contaminada con nematodos de los nudos de la raíz (Meloidgyne sp.) y se aplica una cantidad predeterminada de un concentrado emulsionable que contiene el compuesto de ensayo (preparado como en el Ejemplo 1). Después de mezclar

5 íntimamente, se transplantan seis plantas jóvenes de tomate (dos duplicados). Al cabo de tres semanas, se observa el desarrollo y el grado de nudos de las raíces sobre los que son parásitos los nematodos de los nudos de la raíz, así como la fitotoxicidad.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla II, en la que los valores de la altura de la planta y del peso de la raíz son valores promedios y el grado de formación de nudos y la fitotoxicidad están clasificados en las cinco categorías siguientes:

15 Nudos de la raíz:

Grado de formación de nudos	0	1	2	3	4
Grado de parasitismo	nulo	bajo	medio	alto	muy alto

Fitotoxicidad:

- 20 - no se observa fitotoxicidad.
- + el desarrollo de la planta ha sido algo perjudicado y las hojas cambian de color parcialmente.
- + el desarrollo de la planta es escaso y las hojas se vuelven parcialmente pardas.
- 25 ++ el desarrollo de la planta es muy malo, muy pequeño y las hojas cambian por completo a pardas.
- +++ la planta está casi muerta.

410106



TABLA II

Comp. nº	Ingredien te activo (kg/10a)	Desarrollo		Grado de for mación de nu dos	Fitoto- xicidad
		Altura de la planta (cm)	Peso de la raiz (g/planta)		
1	0,38	17,8	0,62	0	-
	0,75	17,5	0,60	0	-
	1,5	17,4	0,58	0	-
	3,0	16,5	0,53	0	-
2	0,38	17,6	0,64	0	-
	0,75	17,4	0,61	0	-
	1,5	17,1	0,59	0	-
	3,0	16,3	0,51	0	-
3	0,38	18,1	0,64	0	-
	0,75	18,0	0,63	0	-
	1,5	17,9	0,62	0	-
	3,0	17,7	0,59	0	-
4	0,38	17,2	0,67	0	-
	0,75	17,0	0,63	0	-
	1,5	17,1	0,66	0	-
	3,0	16,3	0,59	0	-
5	0,38	17,9	0,68	0	-
	0,75	17,5	0,66	0	-
	1,5	17,8	0,67	0	-
	3,0	16,9	0,58	0	-
6	0,38	18,0	0,62	0	-
	0,75	17,7	0,59	0	-
	1,5	17,9	0,57	0	-
	3,0	17,1	0,51	0	-

1

5

10

15

20

25

30

410106

- 10 -

27



1

TABLA II (continuación)

Comp. nº	Ingrediente activo (kg/10a)	Desarrollo		Grado de formación de nudos	Fitotoxicidad
		Altura de la planta (cm)	Peso de la raíz (g/planta)		
	0,38	18,2	0,69	0	-
5	0,75	18,0	0,65	0	-
7	1,5	18,2	0,68	0	-
	3,0	17,5	0,61	0	-
	DBCP patrón 3,0	14,6	0,51	0,7	+
10	D-D patrón 1,5	-	-	-	+++
	Sin tratamiento -	15,0	0,45	3,5	-

ENSAYO 2

15

Después de aplicar el compuesto de ensayo como en el Ensayo 1, se siembran 10 semillas de tomate y se observan tres semanas después el desarrollo, el grado de formación de nudos y la fitotoxicidad.

Los resultados se encuentran en la Tabla III, donde los criterios seguidos son iguales a los del Ensayo 1.

20

TABLA III

Comp. nº	Ingrediente activo (kg/10a)	Desarrollo		Grado de formación de nudos	Fitotoxicidad
		Altura de la planta (cm)	Peso de la raíz (g/planta)		
	0,38	11,2	0,17	0,2	-
25	0,75	11,8	0,16	0	-
1	1,5	11,5	0,15	0	-
	3,0	11,7	0,17	0	-

30

410106

- 12 -



1

TABLA III (continuación)

Comp. nº	Ingrediente activo (kg/10 a)	Desarrollo		Grado de formación de nudos	Fitotoxicidad	
		Altura de la planta (cm)	Peso de la raíz (g/planta)			
5	DBCP patrón	3,0	10,5	0,10	0,3	±
	D-D patrón	1,5	-	-	-	no se produce germinación
	Sin tratamiento	-	9,4	0,08	3,5	-

10

ENSAYO 3

A unas cubas de 40 cm x 30 cm, se transplantan unas plantitas de judía de riñón (fase de 2 hojas), pepino (fase de 3 hojas), tomate (fase de 4 hojas), zanahoria (fase de 2 hojas), remolacha (fase de 4 hojas), tabaco (fase de 3 hojas) y lechuga (fase de 4 hojas). Siete días después del trasplante, se aplica una concentración predeterminada del compuesto de ensayo en solución, a razón de 3 litros por m² y las cubas se mantienen en un invernadero. Se observa la fitotoxicidad 20 días después de la aplicación. Los ensayos se realizaron sobre dos duplicados, es decir a y b. Los resultados se encuentran en la Tabla IV, siguiéndose los mismos criterios que en el Ensayo 1.

15

20

25

30

410106



1978

TABLA IV

Comp. nº	Conc. (ppm)	Judía riñón		Pepi no		Tomate		Zana-horia		Remo-lacha		Tabaco		Lechu-ga	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DECP patrón	1000	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	++	++	++	++
Sin tratamiento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Además de la actividad nematocida, los compuestos de fosforoditiolato (I) presentan actividades insecticida y acaricida. Como sus toxicidades aguda y crónica para los animales de sangre caliente son bajas, son prácticamente utilizables como pesticidas, especialmente como nematocidas.

La mayor parte de los compuestos de fosforoditiolato (I) son líquidos y pueden ser aplicados como tales o junto con cualquier vehículo sólido o líquido o, en algunos casos, en forma gaseosa. Alternativamente, pueden ser aplicados por los métodos convencionales como concentrados emulsionables, polvos mojables, pulverizaciones oleosas, polvos finos, ungüentos, gránulos, gránulos finos, aerosoles o fumigantes, formulados por cualquier método convencional, si es necesario incluyendo cualquier producto químico auxiliar. No es necesario decir que también puede ser aplicados en forma de mezclas con otros nematocidas, insecticidas, herbicidas,



1 fungicidas, desinfectantes de semillas, fertilizantes o desinfectantes de suelos.

5 Algunas realizaciones de las composiciones que contienen el compuesto de fosforoditiolato (I) como ingrediente activo están descritas ilustrativamente en los siguientes ejemplos, donde las partes se dan en peso.

EJEMPLO I

10 Se mezclan íntimamente para formar un concentrado emulsionable 50 partes de S-n-propil-S-(2-bromo-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo, 20 partes de un emulgente (nombre comercial "Scorpol 3002") y 30 partes de xileno.

EJEMPLO II

15 Se mezclan y pulverizan íntimamente para formar un polvo mojable 25 partes de S-n-propil-S-(3-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo, 13 partes de carbón blanco, 5 partes de sulfato de laurilo, 5 partes de ligninsulfonato cálcico y 52 partes de arcilla.

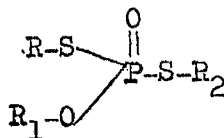
EJEMPLO III

20 Se mezclan y pulverizan para formar un polvo fino 5 partes de S-n-propil-S-(2-cloro-2-propenil)fosforoditiolato de O-etilo y 95 partes de arcilla.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la producción de compuestos de fosforoditiolato de fórmula:



30 donde R₁ es metilo o etilo, R₂ es alilo o alilo halógenado,

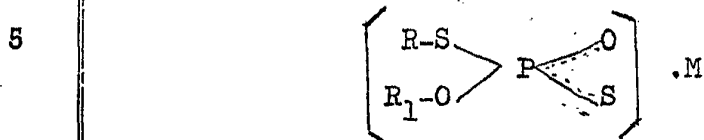


410106

- 15 -



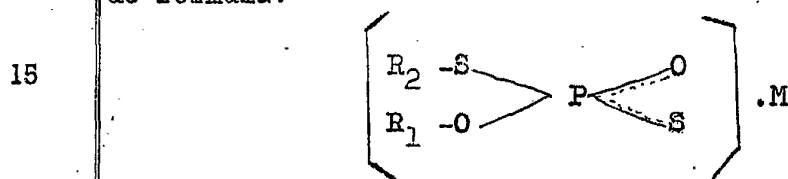
1 R es n-propilo o n-butilo, con la condición de que R es n-propilo cuando R₂ es alilo sustituido con halógeno, y R es n-butilo cuando R₂ es alilo, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fosforditilato de fórmula:



cada uno de los radicales donde R₁ y R son los definidos anteriormente y M es un metal alcalino con un haluro de fórmula:



donde R₂ es el definido anteriormente y Hal es un átomo de halógeno, o hacer reaccionar un compuesto de fosforditilato de fórmula:



donde cada uno de los radicales R₁ y R₂ son los definidos más arriba y M es el definido anteriormente, con un haluro de fórmula:



donde R y Hal son los definidos anteriormente.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R₂ es alilo.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R es alilo sustituido con mono o di-halógeno.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 100°C.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se lleva a cabo la reacción a una temperatura de 15 a

30



410106



1

100°C.

5

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la reacción en presencia de un disolvente seleccionado entre el grupo formado por agua, alcoholes, y cetonas a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del disolvente.

10

7. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se lleva a cabo la reacción en presencia de un disolvente seleccionado entre el grupo formado por agua, alcoholes, y cetonas a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del disolvente.

15

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO DE FOSFORO-DITIOIATO.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 diciembre 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30

